Untersuchungen in der Reihe des Oxindigos und des Oxindirubins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Ludwig Schröder
aus Cassel.

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.
1913.

Von der philosophischeu Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 2. Mai 1913.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

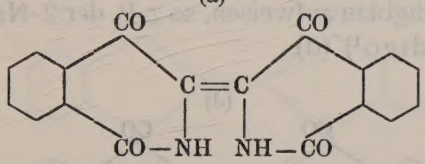
Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

in dankbarer Verehrung zum 70. Geburtstage gewidmet.

Allgemeiner Teil.

Der Indigo und das Indirubin nahmen unter den organischen Farbstoffen lange Zeit eine einzigartige Stellung ein; denn die große Zahl der bekannten Farbstoffe wies keinen auf, der eine ähnliche Konstitution besitzt. Diese Sonderstellung beanspruchen die Verbindungen heute nicht mehr[1]). Im Jahre 1900 zeigte Gabriel, daß sich durch Oxydation des dem Indoxyl analogen 4-Oxyisokarbostyrils eine dem Indigo ganz entsprechend konstituierte Verbindung, der Carbindigo (a) erhalten läßt[2]).

(a)



Bald darauf hat dann P. Friedländer[3]) aus dem Oxythionaphten durch Oxydation den Thioindigo (b)

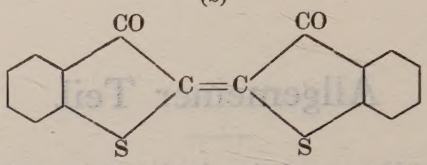
1) Bei diesen Betrachtungen lasse ich die indigoiden Verbindungen außer acht, die durch Substitution im Kern z. B. durch Halogene oder durch Ersatz des Benzolkernes durch Naphtalin vom Indigo abgeleitet werden.

2) B. 33, 996 (1900) u. B. 35, 2426 (1902).

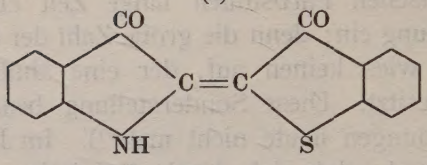
3) B. 39, 1060 (1906) u. Annalen 351, 390 (1907).

und weiterhin durch Kombination mit Isatin den 2-Indol-2'-thionaphten-indigo (c) dargestellt, die beide als rote Küpenfarbstoffe große Bedeutung erlangt haben.

(b)

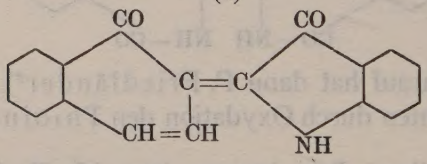


(c)



Friedländer zeigte ferner, daß auch Verbindungen von indigoidem Typus, die an Stelle der Imingruppe den zweiwertigen Rest des Aethylens enthalten, sowohl färberisch als auch chemisch große Ähnlichkeit mit dem Indigblau aufweisen, so z. B. der 2-Naphtalin-α-indolindigo[1]) (d).

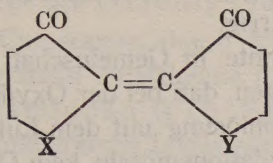
(d)



Die Zahl solcher dem Indigblau ähnlicher Verbindungen ist durch die umfangreichen Arbeiten Friedländers und die der chemischen Technik sehr

1) Monatshefte für Chemie 29, 375 u. 387.

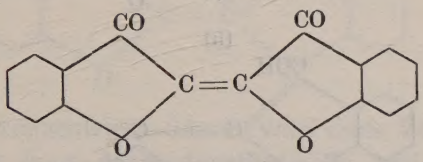
groß geworden. Friedländer weist darauf hin, daß ganz allgemein die Gruppierung:



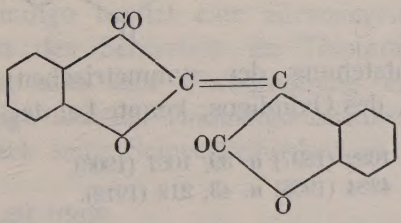
charakteristisch für die „indigoiden" Farbstoffe ist. In diesem Schema bedeutet die Klammer einen ungesättigten, cyklischen, zweiwertigen Rest, X bezw. Y ein zweiwertiges Atom, z. B. Schwefel, Sauerstoff oder eine zweiwertige Atomgruppe, z. B. NH oder CH = CH.

Unter der großen Schar der indigoiden Farbstoffe fehlten bis vor kurzem ganz die Verbindungen, in denen die Imidogruppe des Indigos und des Indirubins durch Sauerstoff vertreten ist, der Oxindigo und das Oxindirubin. (e und f).

(e)



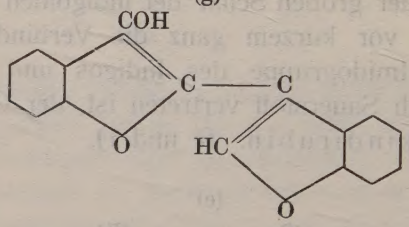
(f)



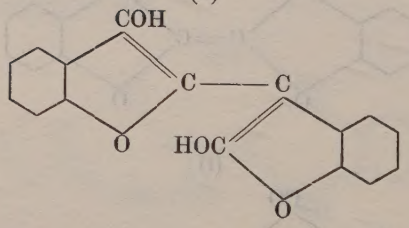
Wohl glaubte Friedländer[1]) aus dem dem Indoxyl analogen 3-Cumaranon durch alkalische Oxydationsmittel den Oxindigo erhalten zu haben. Dies erwies sich jedoch als irrig.

Fries[2]) konnte in Gemeinschaft mit Fink und Pfaffendorf zeigen, daß bei der Oxydation einer alkalischen Cumaranonlösung mit dem Luftsauerstoff oder mit anderen Oxydationsmitteln kein Oxindigo (e) entsteht, wohl aber das Oxindirubin (f). Die genannten Autoren haben auch ermittelt, in welcher Weise diese Reaktion erfolgt. Zuerst bildet sich durch Kondensation das 3-Oxy-2,3'-dicumaron (g), das dann durch Oxydation in das Leukooxindirubin (h) und schließlich in das Oxindirubin (f) übergeführt wird.

(g)



(h)



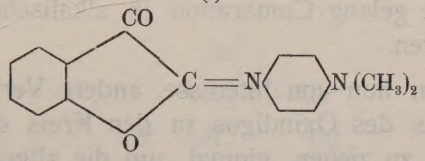
Die Entstehung der symmetrischen indigoiden Verbindung, des Oxindigos, konnte bei der alkalischen

1) B. 30, 1082 (1897) u. 39, 1061 (1906).
2) B. 41, 4284 (1908) u. 43, 212 (1912).

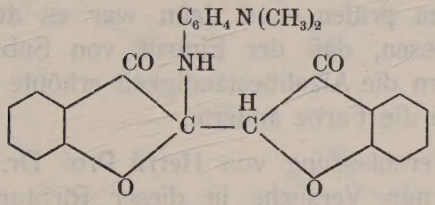
Oxydation des 3-Cumaranons niemals beobachtet werden. Fries und Hasselbach [1]) glückte es dann auf einem ganz anderen Wege den Oxindigo zu erhalten.

Das aus 3-Cumaranon durch Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin entstehende Cumarandion-2-(p-dimethylamidoanil) (i) lagert bei höherer Temperatur in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol oder Xylol, ein Molekül Cumaranon an unter Bildung von 2,2'-Biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilid) (k).

(i)



(k)



Durch konzentrierte Säuren wird diese Verbindung dann leicht in p-Amidodimethylanilin und den gesuchten Oxindigo gespalten.

Der Oxindigo besitzt eine zitronengelbe Farbe. Durch Ersatz des Schwefels im Thioindigo gegen Sauerstoff ist also eine Farberhöhung eingetreten. Wie der Indigo und der Thioindigo zeichnet sich der Oxindigo durch seine Schwerlöslichkeit in den orga-

1) B. 44, 124 (1912).

nischen Lösungsmitteln und durch seine große Krystallisationsfähigkeit aus. Auch ist er wie diese unzersetzt sublimierbar. Durch Reduktion läßt sich aus dem Oxindigo eine dem Indigweiß entsprechende Leukoverbindung erhalten, die aber nur als Acetylverbindung gefaßt wurde. Mit verdünnter Salpetersäure wird sie zum Oxindigo zurückoxydiert. Gegen Alkali, besonders gegen alkoholisches Alkali ist der Oxindigo wenig beständig und daher als Küpenfarbstoff nicht zu verwenden. Diese Alkaliunbeständigkeit des Oxindigos ist wohl auch der Grund dafür, daß es nie gelang Cumaranon in alkalischer Lösung zu oxydieren.

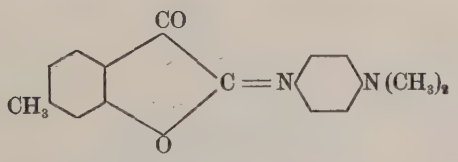
Es war nun von Interesse, andere Verbindungen vom Typus des Oxindigos in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, einmal, um die allgemeine Anwendbarkeit der oben angegebenen Darstellungsmethode zu prüfen, und dann war es auch nicht ausgeschlossen, daß der Eintritt von Substituenten in den Kern die Alkalibeständigkeit erhöhte und vielleicht auch die Farbe änderte.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Fries habe ich nun Versuche in dieser Richtung unternommen.

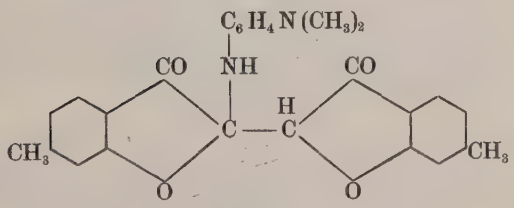
Zunächst galten meine Untersuchungen der Darstellung des 6,6'-Dimethyl-oxindigos, den ich in ähnlicher Weise gewonnen habe, wie Fries und Hasselbach den Oxindigo. Durch Kondensation von 6-Methyl-cumaranon mit p-Nitrosodimethylanilin wurde das 6-Methyl-cumarandion-2-(p-dimethylamidoanil) (I) dargestellt, an das ich durch Kochen in Xylollösung ein Molekül 6-Methylcumaranon anlagerte. Dabei bildet sich das 6,6'-Dimethyl-2,2'-

biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilid)(II). Durch Abspaltung von salzsauerem p-Amidodimethylanilin aus dieser Verbindung vermittels konzentrierter Salzsäure entsteht dann der 6,6'-Dimethyl-oxindigo (III).

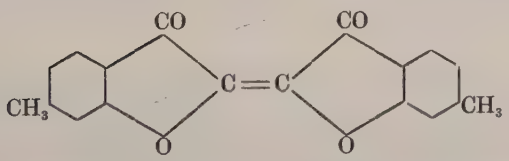
I.



II.



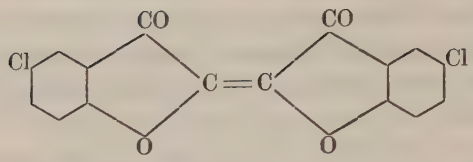
III.



Der 6,6'-Dimethyl-oxindigo ist gegen Alkali ebenso unbeständig wie der Oxindigo selbst. Auch unterscheidet er sich von diesem in der Farbe nicht. Er ist ebenfalls in den organischen Lösungsmitteln schwer löslich und ist unzersetzt sublimierbar.

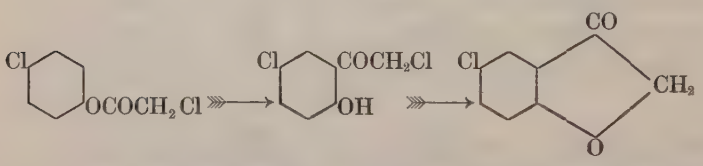
Auch einen halogensubstituierten Indigo, den 5,5'-Dichlor-oxindigo (IV) habe ich dargestellt.

IV.



Als Ausgangsmaterial diente hierbei das noch nicht bekannte 5-Chlorcumaranon, das nach der Methode von Fries und Fink[1]) gewonnen wurde. p-Chlorphenol wird durch Erhitzen mit Monochloracetylchlorid in p-Chlorphenolchloracetat (V) übergeführt und dieses mit Aluminiumchlorid in das 5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon (VI) umgelagert, bei dem dann durch Salzsäurespaltung mit Hilfe von Natriumacetat Ringschluß zum 5-Chlorcumaranon (VII) bewirkt wird.

V. VI. VII.



Die Darstellung des 5-Chlorcumaranons verläuft glatt. Wenn man bei der Umlagerung des Chlorphenolchloracetats zum Chloroxychloracetophenon aber zu viel Aluminiumchlorid anwendet und mit der Temperatur höher wie angegeben geht, dann tritt zum Teil Ringschluß zum Chlorcumaranon ein. Wie seine Homologen besitzt das 5-Chlorcumaranon die Eigenschaft, sich leicht mit aromatischen Aldehyden zu Benzalchlorcumaranonen zu kondensieren.

---

1) B. 41, 4271 (1908).

Um zu dem 5,5'-Dichlor-oxindigo zu gelangen, wird wieder aus dem 5-Chlorcumaranon mittels p-Nitrosodimethylanilin das 5-Chlor-cumarandion-2-(p-dimethylamidoanil) gebildet. Die Reindarstellung des durch längeres Kochen der Toluollösung von dem eben erwähnten Anil mit 5-Chlorcumaranon entstehenden 5,5'-Dichlor-biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilids) ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Die Anlagerung des Chlorcumaranons erfolgt hier weniger leicht als beim Cumarandion-2-(p-dimethylamidoanil) und seinem Methylhomologen. Das 5,5'-Dichlor-2,2'-biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilid) entsteht in nur geringer Menge. Nebenher bildet sich eine fleischfarbig aussehende Verbindung, die stickstoffrei ist und der vielleicht die Formel

$$C_{23} H_{11} Cl_3 O_4$$

zukommt. Ihre Konstitution habe ich nicht ermitteln können. Die Annahme, daß sich diese Verbindung vielleicht durch Kondensation des Chlorcumaranons gebildet haben könnte, erwies sich als unrichtig, da beim mehrstündigen Kochen des Chlorcumaranons in Xylollösung stets das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde.

Das Verhalten des 5,5'-Dichlor-2,2'-biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilids) ist das gleiche wie das der halogenfreien Verbindung. Es ist alkalilöslich und mit konzentrierten Säuren tritt die charakteristische Spaltung in p-Amidodimethylanilin und den Dichlor-oxindigo (IV) ein.

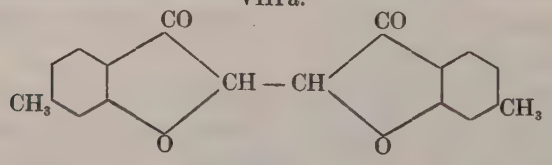
Auch der 5,5'-Dichlor-oxindigo zeigt kein von dem Oxindigo und Dimethyl-oxindigo abweichendes Verhalten. Er besitzt fast dieselbe Farbe und ist

wie diese beiden indigoiden Verbindungen gegen Alkali ebenso unbeständig.

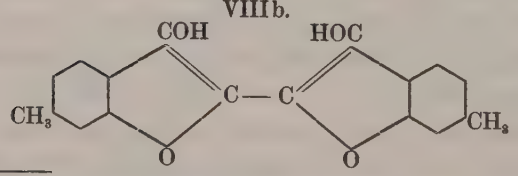
Die weiteren Versuche bezwecken die Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften des Oxindigos bezw. seiner Homologen zu erweitern. Es wurde das Verhalten bei der Reduktion und gegen Säuren eingehend untersucht.

Hasselbach[1]) hatte bei der Reduktion des Oxindigos in saurer Lösung mit Zinkstaub eine amorphe Verbindung erhalten, die er als Oxindigweiß ansprach. Es gelang Hasselbach jedoch nicht, diese Verbindung zum Oxindigo zurückzuoxydieren, was der Fall sein müßte, wenn sie wirklich Oxindigweiß gewesen wäre. In der Methylreihe habe ich diese Unstimmigkeiten aufklären können. Bei der in analoger Weise ausgeführten Reduktion des 6,6'-Dimethyl-oxindigos ließ sich auf keine Weise das Dimethyloxindigweiß (VIII a oder b) fassen. Die Reduktion ging nämlich stets darüber hinaus und führte zu einer gut krystallisierenden Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$, die zwei Wasserstoffatome mehr als das Dimethyloxindigweiß enthält und aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution IX besitzt.

VIII a.

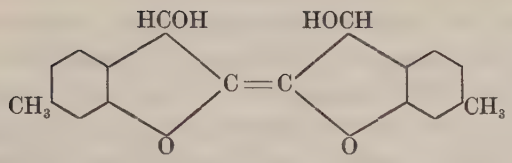


VIII b.



1) Inaug.-Diss. Marburg 1912.

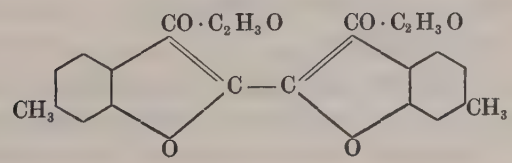
IX.



Demgemäß dürfte auch in der von Hasselbach als Oxindigweiß angesprochenen amorphen Verbindung, die ich auch in krystallisierter Form erhalten habe, kein Oxindigweiß vorliegen. Sie wird eine dem oben beschriebenen Reduktionsprodukt (IX) analoge Konstitution haben. Eine Verbindung von dieser Formulierung wird nicht ohne weiteres zum Dimethyl- bezw. zum Oxindigo zurückoxydiert werden, was mit dem experimentellen Befund in bestem Einklang steht. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme besteht darin, daß die aus dem Körper IX hergestellte Acetylverbindung mit der aus dem Dimethyl-oxindigo unmittelbar erhaltenen Diacetylverbindung des wahren Dimethyloxindigweiß nicht identisch ist.

Wenn auch das Dimethyloxindigweiß selbst nicht gefaßt wurde, so konnte, wie schon erwähnt, seine Diacetylverbindung (X) erhalten werden. Sie wird leicht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in den Dimethyl-oxindigo zurückverwandelt.

X.



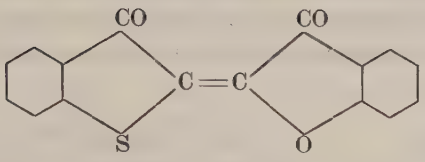
Eigenartig ist das Verhalten des Oxindigos gegen Säuren. Zu diesen Untersuchungen gab die Beobachtung Veranlassung, daß beim längeren Kochen des Oxindigos mit Eisessig eine weinrote Lösung entstand, aus der kein Oxindigo mehr auskrystallisierte. Der Oxindigo mußte also irgend eine Veränderung erlitten haben. Viel leichter erfolgt nun diese Umwandlung beim Kochen in Eisessiglösung mit starken Mineralsäuren, wie z. B. mit konzentrierter Salzsäure, oder noch besser beim Erhitzen mit Salzsäure-Eisessig im Einschlußrohr.

Der dabei entstehenden Verbindung kommt die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ zu. Sie löst sich in Natronlauge mit charakteristischer blutroter Farbe auf, und aus dieser Lösung erhält man ein prächtig dunkelrot gefärbtes Natronsalz, das goldgrünen Oberflächenglanz besitzt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot gefärbt. Auffallend ist auch die große Schwerlöslichkeit in den organischen Lösungsmitteln. Nur in Nitrobenzol löst sich die Verbindung leicht, erleidet aber dabei Veränderungen.

Die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ enthält zwei Wasserstoffatome mehr als der Oxindigo. Um ein einfaches Reduktionsprodukt, etwa Oxindigweiß, handelt es sich aber keinesfalls; denn irgendwelche Beziehungen zum Oxindigo ließen sich nicht wieder herstellen, und auch die Eigenschaften entsprechen nicht denen, die man von dem Oxindigweiß erwarten müßte. Die Umsetzung mit Säuren muß daher in verwickelter Weise vor sich gehen.

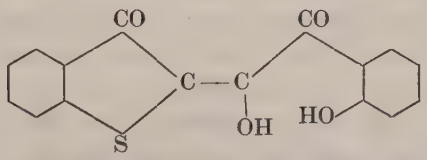
Einen Anhaltspunkt über den Verlauf der Einwirkung gibt das Verhalten des Schwefel-Sauerstoffindigos (XI) gegen Säuren.

XI.



Kocht man nämlich den Schwefel-Sauerstoffindigo in Eisessiglösung mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man eine bereits von Bartholomäus[1]) auf anderem Wege dargestellte Verbindung, der die Konstitution XII zukommt.

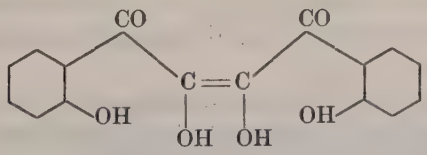
XII.



Durch Hydrolyse ist also der Cumaranring der indigoiden Verbindung aufgespalten worden.

Bei dem Oxindigo wird man auf Grund dieser Beobachtung annehmen dürfen, daß beide Cumaranringe aufgespalten werden, sodaß als erstes Produkt der Reaktion eine Verbindung von der Formel XIII entsteht.

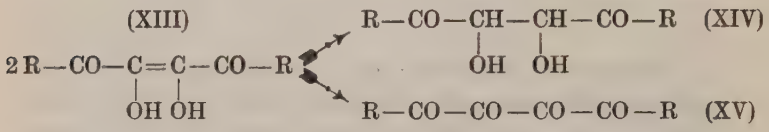
XIII.

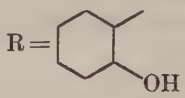


Diese Verbindung XIII dürfte dann, was für ein Oxyketon weiter nicht auffällig ist, unter dem Ein-

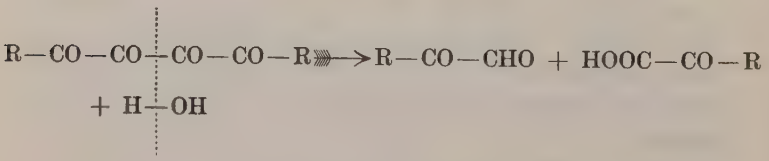
1) Inaug.-Diss. Marburg 1911 S. 41.

fluß der Säure eine Veränderung derart erleiden, daß sie zum Teil reduziert wird auf Kosten eines anderen Teils, der oxydiert wird, im Sinne der folgenden Formeln:





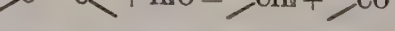
Das Oxydationsprodukt (XV), ein Tetraketon, hat sich in freier Form nicht fassen lassen. Dies ist aber auch nicht zu erwarten. Es wird gespalten werden. Tritt diese Spaltung in der Mitte des Moleküls ein, was am wahrscheinlichsten ist, dann müßte o-Oxybenzoylameisensäure und ihr Aldehyd entstehen:



Die Säure habe ich in der Tat erhalten und ungefähr in der Menge, die theoretisch gefordert wird[1]).

---

1) Daß die o-Oxybenzoylameisensäure durch Hydrolyse des Oxindigos aus primär hierbei auftretendem Diketocumaran nach folgendem Schema entsteht:

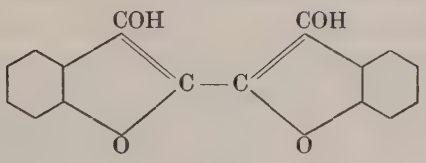


ist ausgeschlossen. Das zweite Produkt der Hydrolyse wäre das Cumaranon und die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ müßte

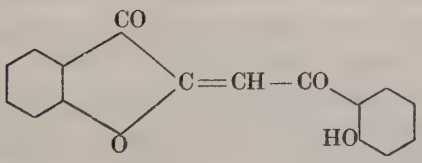
Der zu erwartende Aldehyd hat sich nicht nachweisen lassen. Eine dunkelrot gefärbte, hochschmelzende Verbindung, die dem Reaktionsprodukt stets beigemengt ist, verdankt ihre Entstehung vielleicht der Zwischenbildung des Aldehyds.

Das oben erwähnte Reduktionsprodukt (XIV) ist selbst nicht erhalten worden, wohl aber eine um zwei Moleküle Wasser ärmere Verbindung. Die Abspaltung der zwei Moleküle Wasser kann, wenn man von einem Wasseraustritt zwischen den beiden Phenolhydroxylen absieht, in dreierlei Weise erfolgen. Wie man leicht übersieht, können dabei drei Verbindungen von den folgenden Formeln (XVIa, b und c) entstehen.

XVIa.



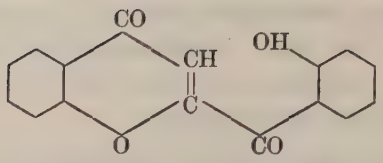
XVIb.



---

dann ein unter dem Einfluß von Eisessig-Salzsäure sich bildendes Kondensationsprodukt des Cumaranons sein. Wie weiter unten gezeigt wird, ist das aber nicht der Fall. Die unter den angegebenen Bedingungen aus dem Cumaranon entstehenden Kondensationsprodukte sind von der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ durchaus verschieden.

XVIc.

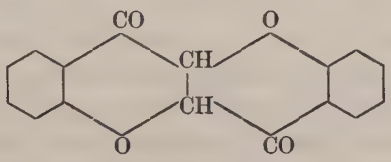


Formel XVIa ist die des Oxindigweiß, die aber aus den oben erwähnten Gründen ausgeschlossen ist. Von den beiden übrig bleibenden Formeln gebe ich der Formel XVIc, nach der die Verbindung als 2-Salicyl-4-pyron aufzufassen wäre, den Vorzug und zwar darum, weil die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ mit alkoholischer Natronlauge ein Mononatriumsalz liefert. Bei einer Verbindung von der Formulierung XVIb sollte, wie beim Schwefel-Sauerstoffindigo der Cumaranring aufgespalten werden und es müßte dann ein Dinatriumsalz entstehen. Ein sicherer Beweis für die Richtigkeit der Formel XVIc hat sich bisher nicht erbringen lassen. Andererseits steht das chemische Verhalten der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ nicht in Widerspruch damit. Daß sie eine Hydroxylgruppe enthält, wurde durch die Herstellung einer Monoacetylverbindung bewiesen. Diese Acetylverbindung läßt sich leicht wieder zum Ausgangskörper verseifen. Dieser addiert spielend leicht Brom. Durch oxydierend wirkende Agenzien wird er leicht verändert. Die entstehenden Produkte sind aber nicht besonders charakteristisch.

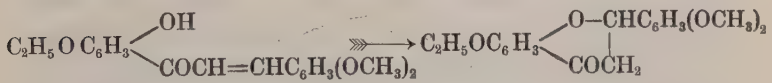
Eine eigenartige Umwandlung erfährt die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ beim Kochen ihrer Nitrobenzollösung. Sie geht dabei in eine ihr isomere Verbindung über, die wohl noch alkalilöslich ist, deren Natriumsalz aber eine wenig charakteristische Farbe

hat. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure hat jedoch dieselbe Farbe wie die Ausgangsverbindung. Auch diese isomere Verbindung bildet eine Monoacetylverbindung, die aber von der vorhin beschriebenen durchaus verschieden ist. Ist Formel XVIc für die ursprüngliche Verbindung richtig, dann kann man sich die Bildung des isomeren Körpers so vorstellen, daß durch Anlagerung des Phenolhydroxyls an die Doppelbindung des 4-Pyrons Ringschluß eintritt unter Bildung eines neuen Pyronkernes, wie es die Formel XVII zeigt.

XVII.



Diese Reaktion ist weiter nicht auffällig. Sie ist der Bildung von Dihydroflavonen aus Benzyliden-o-oxyacetophenonen durch saure oder alkalische Kondensationsmittel an die Seite zu stellen[1]), z. B.



Die Alkalilöslichkeit und die Bildung einer Monoacetylverbindung erklären sich durch den Übergang der Keto- in die Enolform. Auch diese isomere Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ ist leicht oxydabel. Die Oxydationsprodukte sind aber auch hier wenig charakteristisch.

---

1) Vergl. Kostannecki B. 31, 696, 705 u. 1757 (1898); B. 32, 321 u. 1030 (1899) usw.

Die Versuche, ein Oxim oder ein Hydrazon zu gewinnen, waren ohne Erfolg.

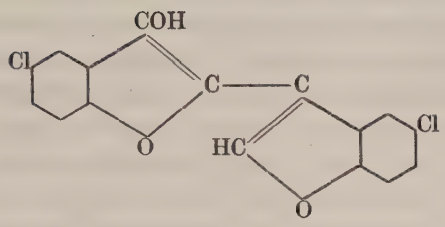
Der 6,6'-Dimethyl-oxindigo wurde ebenfalls der Eisessig-Salzsäureeinwirkung unterworfen. Er erleidet dabei die gleiche Umwandlung wie der Oxindigo selbst. Es entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$, die in ihrem chemischen Verhalten der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ an die Seite zu stellen ist. Daneben entsteht die 6-Methyloxybenzoylameisensäure; der zu erwartende Aldehyd wurde auch hier nicht gefaßt.

Im Anschluß an die Untersuchungen über den 5,5'-Dichlor-oxindigo wurde auch das Dichloroxindirubin (XX) dargestellt. Dabei benutzte ich die gleiche Methode, die Fries und Pfaffendorf[1]) bei der Darstellung des Oxindirubins anwandten. Die Acetylverbindung des 5,5'-Dichlor-3-oxy-2,3'-dicumarons (XVIII) wurde durch Oxydation mit Perhydrol zunächst in das 5,5'-Dichlor-3,2'-dioxy-2,3'-dicumaron (Dichlorleukooxindirubin) (XIX) übergefürt, das dann durch weitere Oxydation mit Perhydrol oder besser mit Brom zu dem 5,5'-Dichlor-2,3'-biscumaranindigo (Dichloroxindirubin) (XX) oxydiert wird. Auch durch Kochen für sich in Eisessiglösung geht das Dichlorleukooxindirubin in das Dichloroxindirubin über, ein Vorgang, der bereits von Fries und Fink[2]) beim Dimethyloxindirubin beobachtet wurde. Daneben entsteht auch eine gelbe Verbindung, die aber nicht näher untersucht ist. Das Dichloroxindirubin zeigt die Eigenschaften der halogenfreien Verbindung. Seine Farbe ist aber mehr nach Rot verschoben.

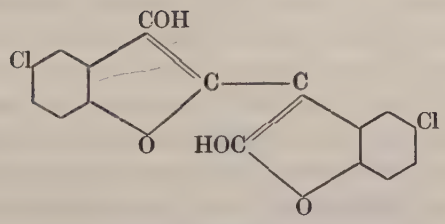
---

1) B. 43, 212 (1910) l. c.
2) B. 41, 4284 (1908) l. c.

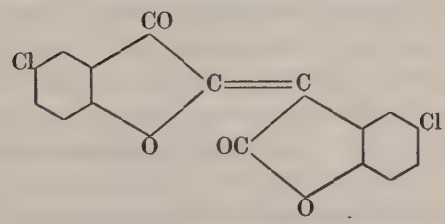
XVIII.



XIX.



XX.

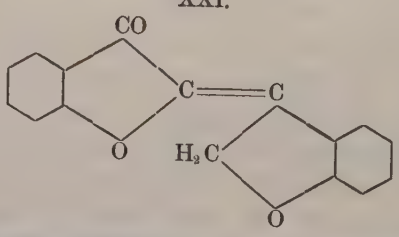


Die Darstellung des 5,5'-Dichlor-3-oxy-2,3'-dicumarons (XVIII) ist nach einem sehr einfachen, neuen Verfahren vorgenommen worden. Erhitzt man nämlich 5-Chlorcumaranon mit wässerigem Alkali, so tritt sofort Kondensation ein und es entsteht das Natriumsalz der Dicumaronverbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie leicht in die Acetylverbindung übergeführt. Das freie 5,5'-Dichlor-3-oxy-2,3'-dicumaron hat sich aus dem Natriumsalz nicht erhalten lassen. Es ist außerordentlich unbeständig, was den Beobachtungen von Fries und Pfaffendorf

in der einfachen Reihe entspricht. Schon beim Kochen in Eisessiglösung wird es oxydiert. Es entsteht dabei eine tiefrot gefärbte Verbindung mit schwarzem Oberflächenglanz, die sich als ein Gemisch von Dichloroxindirubin und seiner Leukoverbindung erwies. Vielleicht liegt in ihr eine chinhydronartige Verbindung: $C_{16}H_8O_4Cl_2 + C_{16}H_6O_4Cl_2$ vor[1]).

Die Beobachtung, daß sich das 5-Chlorcumaranon mit Hilfe von heißem Alkali so leicht zu seiner Dicumaronverbindung kondensieren ließ, veranlaßte mich, das 3-Cumaranon selbst auch auf sein Verhalten gegen heißes Alkali zu prüfen. Es zeigte sich, daß hierbei das Natriumsalz des 3-Oxy-2,3'-dicumarons gebildet wird, das mit Essigsäureanhydrid glatt in die Acetylverbindung übergeht, die so viel leichter zugänglich ist, wie nach dem von Fries und Pfaffendorf[2]) angegebenen Verfahren. Das freie Enol ließ sich aus dem Natriumsalz auch hier nicht gewinnen. Beim Umkrystallisieren der mit verdünnter Essigsäure frei gemachten Verbindung trat Umlagerung in das bereits von den eben genannten Autoren beschriebene 3-Keto-$\triangle^{2,3'}$-dicumaranen (XXI) ein, das in kupferroten Krystallen erhalten wurde. Gleichzeitig erfolgt teilweise Oxydation zum Leukooxindirubin (h).

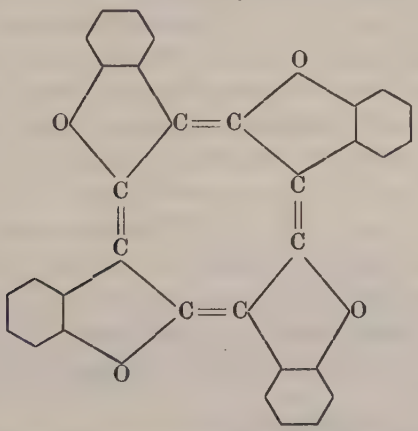
XXI.



1) Vergl. Hasselbach, Inaug.-Diss. Marburg 1912 S. 58.
2) B. 44, 114 (1911).

Anschließend an die Kondensationsversuche des 3-Cumaranons mit alkalischen Kondensationsmitteln habe ich auch sein Verhalten gegen saure Kondensationsmittel untersucht[1]). Beim Erhitzen des Cumaranons im Einschlußrohr mit Eisessig-Salzsäure erhielt ich einen fleischfarbigen Körper, der mit dem von Fries und Pfaffendorf[2]) aus der Acetylverbindung des 3-Oxy-2,3'-dicumarons erhaltenen Verbindung $C_{32}H_{16}O_4$ identisch ist. Die erwähnten Autoren haben diese Verbindung zuerst durch Kondensation des Dicumarons mit sauren Kondensationsmitteln erhalten und geben ihr die Formel XXII. Man muß annehmen, daß auch bei meinem Versuch dieses Dicumaron das erste Kondensationsprodukt ist, das unter den vorhandenen Bedingungen sofort die weitere Umlagerung in die oben erwähnte Verbindung erleidet.

XXII.



Die Eisessigmutterlauge der Verbindung $C_{32}H_{16}O_4$ enthält in geringer Menge ein gelbes Produkt, das in

1) Vergl. die Anmerkung S. 18.

2) l. c.

seinem Verhalten gegen Schwefelsäure und Alkali sehr der von Fries und Fink[1]) in der Methylreihe durch alkoholisch-alkalische Kondensation des Methylcumaranons erhaltenen Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ gleicht. Die gelbe Verbindung müßte, wenn sie der von Fries und Fink beschriebenen völlig entspricht, die Formel $C_{16}H_{10}O_3$ haben. Die Analyse stimmt aber besser auf einen Körper $C_{16}H_8O_3$. Eine sichere Entscheidung hat sich bisher wegen des nur in geringer Menge vorhandenen Materials nicht erbringen lassen.

Zum Schluß berichte ich noch über einige Schwefelverbindungen, die von dem 6-Methylcumarandion-2-(p-dimethylamidoanil) ausgehend erhalten wurden.

Die Versuche schließen sich unmittelbar an die von Hasselbach[2]) in der einfachen Reihe an. Man hätte erwarten können, daß die Einwirkung von Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff auf das Cumarandion-2-(p-dimethylamidoanil) zum Oxindigo führen würde, ähnlich, wie die isologe Stickstoff- und Schwefelverbindung, das Isatin-2-anil und das Thionaphtenchinonanil, hierbei Indigo bezw. Thioindigo liefern[3]).

Das ist aber nicht der Fall; es entsteht vielmehr eine Verbindung $C_{16}H_{16}N_2O_2S$, die als Anlagerungsprodukt von Schwefelwasserstoff an das Cumarandion-2-(p-dimethylamidoanil) aufzufassen ist, und der Hasselbach die Formel XXIII erteilt, weil sie bei der

---

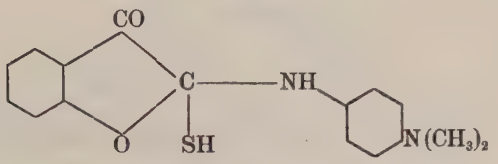
1) B. 41, 4284 (1908).

2) Inaug.-Diss. Marburg 1912 S. 45.

3) Sandmeyer, Buntrock, Zeitschr. f. Farbinind. 2, 129 u. D. R. P. 119280 (1899), D. R. P. 131934 (1901) u. A. Rattjin, D. R. P. 175423 (1905); Friedländer, Monatshefte f. Chemie XXXIX, 371 (1908).

Methylierung unter Abspaltung von Methylmerkaptan das Anil zurückgibt.

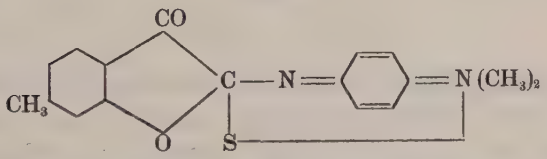
XXIII.



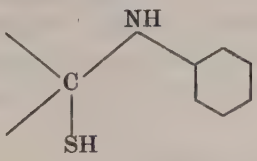
Ich habe aus dem oben formulierten Anil (I) der Methylreihe eine entsprechende Verbindung von genau denselben Eigenschaften erhalten.

Durch Oxydation geht dies Merkaptan wie in der einfachen Reihe in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere, monomolekulare, tiefrot gefärbte Verbindung über. Nach dem Vorschlag von Hasselbach käme ihr die betaïnartige, chinoïde Formel XXIV zu, die eine Erklärung für die tiefe Farbe gäbe.

XXIV.

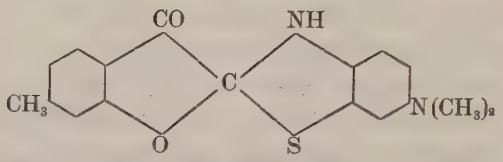


Ich glaube aber, daß die Oxydation in anderer Weise verläuft. Es wird sich um eine Thiazolringbildung handeln, wie sie bei Verbindungen, welche die Gruppierung:



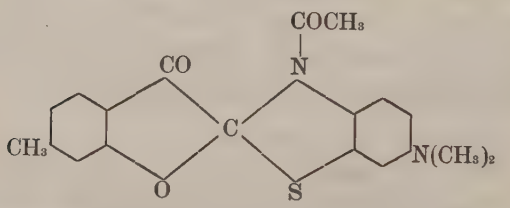
enthalten, häufig beobachtet worden ist. Der roten Verbindung dürfte also die Konstitution XXV zukommen.

XXV.



Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, daß die Verbindung eine Monoacetylverbindung (XXVI) bildet, was bei einer Verbindung der Formel XXIV nicht möglich wäre.

XXVI.

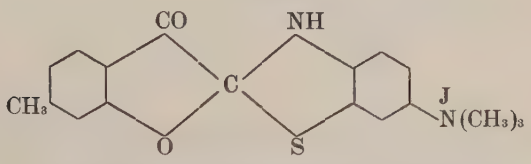


Mit der Thiazolformel steht fernerhin das Verhalten der roten Verbindung gegen alkoholisches Kali in gutem Einklang. Es erfolgt Spaltung in γ-Kresotinsäure und das von Bernthsen[1]) beschriebene 1-Amido-4-dimethylanilin-2-merkaptan, eine Reaktion, die Formel XXV ohne weiteres verstehen läßt, aber nicht die betaïnartige, chinoïde Formel XXIV von Hasselbach. Die Entstehung des Amidomerkaptans müßte hier in sekundärer Reaktion durch Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff mit dem abgespaltenen chinoïden Rest erfolgen. Auch die leichte Bildung einer quater-

1) Annalen 251, 23 (1889).

nären Ammoniumverbindung (XXVII) mit Methyljodid spricht zu Gunsten der Thiazolformel.

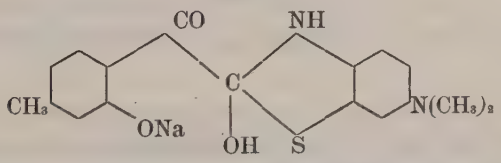
XXVII.



Andererseits ist zu bemerken, daß sich die tiefrote Farbe der Verbindung mit der betaïnartigen, chinoïden Formel von Hasselbach leichter verstehen läßt, als mit der Thiazolformel.

Mit starkem Kali bildet die Verbindung ein Kalisalz, das aber durch Wasser spielend leicht unter Rückbildung des Thiazols hydrolysiert wird. Die Salzbildung dürfte so vor sich gehen, daß wie beim Oxindigo der Cumaranring aufgespalten wird:

XXVIII.



Die freie Verbindung schließt aber sofort wieder zum Ring.

Experimenteller Teil.

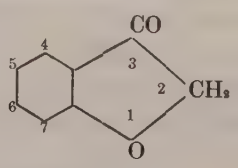
I. Verbindungen aus 6-Methyl-3-cumaranon[1]).

6-Methylcumaranon habe ich nach der Vorschrift von Fries und Fink[2]) dargestellt. Durch Erhitzen von m-Kresol mit Monochloracetylchlorid wurde das m-Kresolchloracetat erhalten, das dann mit Aluminiumchlorid zum 2-Oxy-4-methyl-ω-chloracetophenon umgelagert wurde, aus dem durch Salzsäureabspaltung mit Hilfe von Natriumacetat das 6-Methylcumaranon entsteht.

Die Herstellung des m-Kresolchloracetats, die Umlagerung zum 2-Oxy-4-methylchloracetophenon und die Wasserdampfdestillation nimmt man zweckmäßig in einem Kupferkolben vor.

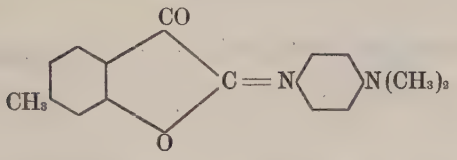
---

1) Schema für die Bezifferung:



2) B. 41, 4271 (1908).

6-Methylcumarandion-2-(p-dimethylamido-anil).



Zur Darstellung dieses Körpers wurde nach der Vorschrift gearbeitet, die Fries und Hasselbach[1]) zur Gewinnung des Cumarandion-2-(p-dimethylamido-anils) benutzten.

15 g p-Nitrosodimethylanilin werden in 250 ccm Alkohol aufgelöst und zu dieser Lösung, die auf 3° abgekühlt wird, gibt man unter tüchtigem Rühren 10 ccm doppeltnormaler Natronlauge und läßt gleich darauf innerhalb 2 Minuten eine heiße Lösung von 10 g 6-Methyl-3-cumaranon in 70 ccm Alkohol zufließen. Die Temperatur steigt hierbei auf etwa 30°. Man läßt wieder auf 3° abkühlen und setzt dann noch 50 ccm Wasser hinzu. Hierauf entfernt man das zur Kühlung benutzte Eiswasser und rührt weiter bis die Lösung Zimmertemperatur erreicht hat. Der feinkörnige Niederschlag wird abgesaugt und mit Alkohol solange nachgewaschen, bis die Waschflüssigkeit hellrot abläuft. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade wird aus Benzol umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhält man große Krystalle mit blauschwarzem Oberflächenglanz, während aus Alkohol rote Krystalle fallen. Schmelzpunkt: 152°.

Die Substanz ist in der Wärme in Benzol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Alkohol, Aether und Benzin.

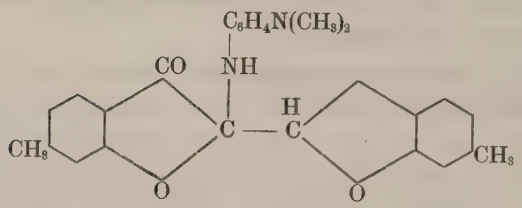
---

1) B. 44, 124 (1911).

0,1233 g Substanz gaben 11,1 ccm N ($t = 17^0$; $p = 727{,}5$ mm).

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_2$	Gefunden:
Mgw: 280,14	
N 10,00%	10,13%

6,6′-Dimethyl-2,2′-Biscumaranon-2-(p-dimethyl-amidoanilid).



2 g 6-Methylcumarandion-2-(p-dimethyl-amidoanil) wurden in 14 ccm Xylol gelöst und mit einer Lösung von 1,6 g 6-Methylcumaranon in 6 ccm Xylol versetzt und etwa 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich braunrote Kryställchen abgeschieden, die abgesaugt und mit Alkohol gut nachgewaschen wurden. Der Versuch, die Anlagerung in Toluol zu bewirken, mißlang, da die Temperatur nicht hoch genug ist. Nach dem Absaugen wurde die Substanz in einem Mörser fein gepulvert, mit Alkohol angefeuchtet und dann mit Alkali tüchtig verrieben. Es ging alles bis auf einen sehr kleinen Rückstand in Lösung. Von Ungelöstem wurde abfiltriert und in verdünnte Essigsäure eingetropft, wobei sich der Körper in rotbraunen Flocken abschied, die abfiltriert und auf Ton abgepreßt wurden. Man trocknet noch scharf auf dem Wasserbade und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Rotbraune, feine, glänzende Nädelchen, die bei 245° schmelzen.

In Aether und Benzin sehr schwer löslich, ebenfalls schwer in Alkohol, etwas leichter in Benzol und Toluol, ziemlich leicht in der Wärme in Eisessig löslich.

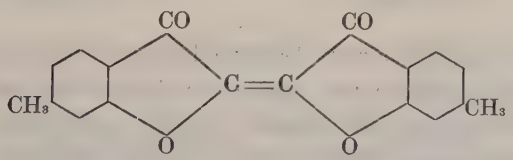
0,1574 g Substanz gaben 9,6 ccm N ($t = 16°$; $p = 725$ mm).

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2O_4$	
Mgw: 428,2	Gefunden:
N 6,54%	6,71%

Alkali löst die Verbindung mit rotbrauner Farbe, während Soda nicht löst. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit rötlich gelber Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser fällt der Dimethyl-oxindigo aus.

Dimethyl-oxindigo und Derivate.

6,6′-Dimethyl-2,2′-Biscumaran-indigo.



Das oben beschriebene fein gepulverte 6,6′-Dimethyl-2,2′-Biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilid) wurde in wenig Eisessig suspendiert und dann tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Der Körper geht dann mit brauner Farbe in Lösung und nach einigem Reiben mit dem Glasstabe scheidet sich der Indigo als gelber, fein kry-

stallinischer Niederschlag ab. Man versetzt hierauf mit viel Wasser, um die Verbindung von beigemengtem salzsauren p-Amidodimethylanilin zu befreien, filtriert ab und krystallisiert nach dem Trocknen aus Xylol um.

Der Dimethyl-oxindigo ist in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform sehr schwer löslich, etwas leichter in Eisessig und Xylol. Am besten krystallisiert man ihn aus Xylol um, da man beim Umkrystallisieren aus Eisessig bei etwas längerem Kochen leicht eine weinrote Lösung erhält, aus der sich kein Oxindigo mehr abscheidet. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird weiter unten gegeben. Aus Xylol erhält man kleine, hellgelb gefärbte Kryställchen, die sich in der Farbe von dem Oxindigo der einfachen Reihe nicht unterscheiden.

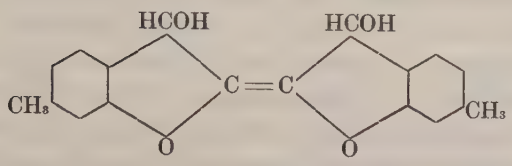
0,1502 g Substanz gaben 0,4066 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$	Gefunden:
Mgw: 292,09	
C 73,95%	73,83%
H 4,14%	4,28%

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Dimethyl-oxindigo mit braunroter Farbe auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. Von wässerigem Alkali wird er nur langsam angegriffen. Alkoholisches Alkali dagegen löst ihn leicht mit gelbroter Farbe; beim Ansäuren fällt aber kein Niederschlag mehr aus. Er ist gegen Alkali also ebenso unbeständig wie der Oxindigo selbst.

Zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, sublimiert er. Der Dimethyl-oxindigo schmilzt bei 296° unter Zersetzung.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$.



0,6 g 6,6'-Dimethyl-oxindigo werden in 12 ccm Eisessig suspendiert und dann mit 1,8 g Zinkstaub etwa eine Minute lang gekocht. Die entstandene braune Lösung wird von den Rückständen abfiltriert, die dann noch 3—4 mal mit kochendem Eisessig ausgezogen werden. Man vereinigt die Filtrate und fällt mit Wasser. Die gelblich weiße Fällung wird aus sehr wenig Eisessig umkrystallisiert. Die Verbindung bildet gelbliche, durchsichtige, spröde Kryställchen, die bei 172° schmelzen und ist in Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich, schwer dagegen in Benzin.

I. 0,1386 g Substanz gaben 0,3696 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.

II. 0,1002 g Substanz gaben 0,2680 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$	Gefunden:	
Mgw: 296,12	I.	II.
C 72,94%	72,73%	72,94%
H 5,44%	5,47%	5,56%

Aus den Analysen geht hervor, daß man nicht die Leukoverbindung des Dimethyl-oxindigos erhalten hat, wie eigentlich erwartet war, sondern, daß die Reduktion weiter gegangen ist. Die Verbindung ent-

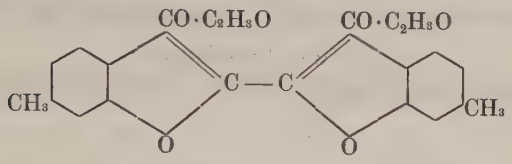
hält zwei Wasserstoffatome mehr als das Dimethyl-oxindigweiß. Auch ist ihre Acetylverbindung verschieden von der des Dimethyloxindigweiß. Mit Salpetersäure, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd usw. hat sich die Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ nicht wieder zum Dimethyl-oxindigo oxydieren lassen, ebensowenig ihre Acetylverbindung. Dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten der Acetylverbindung des Dimethyl-oxindigweiß, die mit verdünnter Salpetersäure leicht den Dimethyl-oxindigo zurückgibt.

Acetylverbindung. Man löst die aus Eisessig umkrystallisierte Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ in Essigsäureanhydrid und kocht einige Zeit mit wasserfreiem Natriumacetat. Hierauf gießt man in Wasser und die Acetylverbindung scheidet sich zuerst ölig ab; sie wird aber nach einigem Stehen bald fest. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator krystallisiert man sie aus Benzin um. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 137 bis 138°, während der der gleich zu beschreibenden Diacetylverbindung des Dimethyloxindigweiß bei 204 bis 205° liegt. Aus der Verschiedenheit der beiden Acetylverbindungen geht, abgesehen von den gefundenen Analysenwerten, hervor, daß obige Verbindung kein Oxindigweiß sein kann[1]).

---

1) Hasselbach (Inaug. Diss. Marburg 1912 S. 42) hat durch Reduktion des Oxindigos mit Zinkstaub eine Verbindung in amorphem Zustand erhalten, die er als Oxindigweiß anspricht. Sie läßt sich aber nicht zum Oxindigo zurück oxydieren, was sie als Oxindigweiß tun müßte. Wahrscheinlich ist auch hier die Reduktion weiter gegangen, und eine Verbindung entstanden, die der oben beschriebenen entspricht. Es gelang mir, diese amorphe Verbindung aus wenig Eisessig umzukrystallisieren. Sie zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpnnkt 117° (Hasselbach 95°).

Diacetylverbindung des Dimethyloxindigweiß.



0,6 g 6,6'-Dimethyl-oxindigo kocht man etwa eine Minute lang mit 8 ccm Essigsäureanhydrid und 1,8 g Zinkstaub und gibt dann noch 10 ccm Eisessig hinzu. Man kocht nochmals auf und filtriert. Die Rückstände werden wiederum 3—4 mal mit siedendem Eisessig ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden mit Wasser gefällt, und der weiße Niederschlag nach dem Abfiltrieren aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Die Verbindung bildet feine, weiße Nädelchen, die bei 204—205° schmelzen und schwer in Benzin, Aether und Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig, und sehr leicht in Chloroform löslich sind.

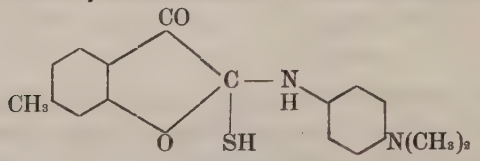
0,1234 g Substanz gaben 0,3153 g CO_2 und 0,0539 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_6$	
Mgw: 378,14	Gefunden:
C 69,81%	69,68%
H 4,80%	4,89%

Setzt man zu einer heißen Eisessiglösung der Diacetylverbindung des Dimethyloxindigweiß einige Tropfen verdünnter Salpetersäure, so entsteht sofort eine gelbe Färbung und nach einiger Zeit scheidet sich beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstabe der 6,6'-Dimethyl-oxindigo in kleinen, gelben Krystallen aus.

II. 3-Keto-2-merkapto-2-(p-dimethylamido-anilido)-6-methylcumaran und Umwandlungsprodukte.

3-Keto-2-merkapto-2-(p-dimethylamido-anilido)-6-methylcumaran.



6-Methylcumarandion-2-(p-dimethylamido-anil) wird in Benzol gelöst und in die heiße, dunkelrote Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich ein breiiger, gelbroter Niederschlag ab, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Gelbe, filzige Nadeln, die bei 173° unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

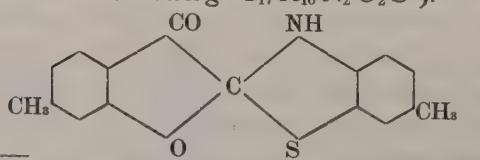
Beim Kochen der Eisessiglösung des Körpers tritt Zersetzung unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Schwer löslich in Benzin, leicht in Benzol, Eisessig, und sehr leicht in Chloroform. Ausbeute quantitativ.

0,1494 g Substanz gaben 0,1109 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2S$	Gefunden:
Mgw: 314,1	
10,20%	10,19%

Oxydation des 6-Methylcumaranon-2-mercapto-2-(p-dimethylamido-anilids).

Verbindung $C_{17}H_{16}N_2O_2S$[1]).



1) Wegen der Konstitution dieser Verbindung siehe die Einleitung.

1 g des 3-Keto-2-merkapto-2-(p-dimethylamido-anilido-6-methylcumarans wird mit 20 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 10 ccm doppeltnormaler Natronlauge versetzt. Nachdem alles gelöst ist, werden nochmals 20 ccm Wasser hinzugefügt. Alsdann läßt man tropfenweise eine Lösung von 1,67 g Kaliumferricyanid unter tüchtigem Schütteln zufließen. Es bildet sich sofort ein schöner, roter, flockiger Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet der Körper lange, weiche, glänzende, rote Nädelchen, die bei 197° unzersetzt schmelzen.

Leicht löslich in der Wärme in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin, sehr leicht in Chloroform.

0,1322 g Substanz gaben 0,3163 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.

0,1478 g Substanz gaben 0,1106 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_2S$ Mgw: 312,2	Gefunden:
C 65,34%	65,25%
H 5,16%	5,24%
S 10,27%	10,27%

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode mit Beckmann-Thermometer ausgeführt. 0,2238 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 17,06 g Benzol um 0,114°.

Berechnetes Mgw. für $C_{17}H_{16}N_2O_2S$	Gefunden:
312,2	300

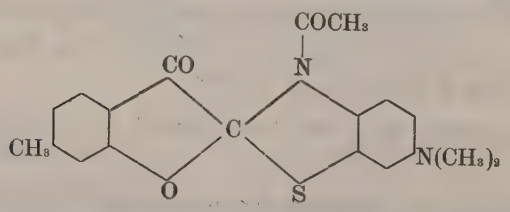
Die rote Verbindung ist in konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. Löst

man den Farbstoff heiß in Eisessig und setzt hierauf einige Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzu und kocht kurz auf, so scheiden sich auf den Zusatz von etwas Wasser beim Abkühlen goldglänzende, flimmernde Blättchen des salzsaueren Salzes ab. Mit Wasser und Alkohol tritt sofort Hydrolyse unter Rückbildung des roten Thiazols ein.

Suspendiert man den fein gepulverten Farbstoff in wenig Alkohol und versetzt mit einigen Tropfen 33% Kalilauge, so scheidet sich beim Reiben mit dem Glasstabe ein hellroter, flockiger Niederschlag aus, der das Alkalisalz des Farbstoffes darstellt. In 33% Alkali ist das Salz in der Wärme löslich und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. Rein zu erhalten war die Verbindung nicht, da sie beim Auswaschen mit Alkohol oder Wasser sofort hydrolysiert und der rote Farbstoff zurückgebildet wird.

Die Versuche, das Thiazol in Eisessiglösung mit Zinkstaub zu reduzieren, gaben kein brauchbares Ergebnis. Es entstanden stets in Wasser leicht lösliche Produkte, die nicht identifiziert werden konnten.

Acetylverbindung
des roten Thiazols $C_{17}H_{16}N_2O_2S$.



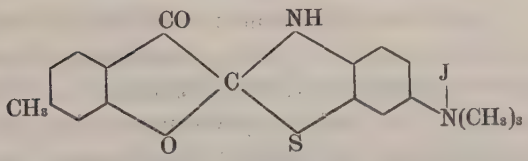
Man löst den roten Farbstoff unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid und versetzt entweder mit

einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, oder kocht einige Zeit mit wasserfreiem Natriumacetat. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird dann mit Wasser zersetzt, worauf sich die Acetylverbindung zuerst ölig abscheidet, aber nach einigem Stehen fest wird. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie in zwei Modifikationen, nämlich in gelbroten Blättchen und tiefrot gefärbten Nädelchen. Die gelbrot gefärbten Blättchen scheiden sich aus der alkoholischen Lösung zuerst ab und gehen nach einigem Stehen zum Teil in die tiefrote Modifikation über. Beide Krystallformen zeigen den Schmelzpunkt 155°. Durch Kochen mit Alkali läßt sich die Acetylverbindung leicht verseifen.

0,1593 g Substanz gaben 0,1065 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2O_3S$	Gefunden:
Mgw: 354,22	
S 9,05%	9,18%

Verbindung $C_{18}H_{19}N_2O_2SJ$.



0,5 g des roten Farbstoffes werden mit $2^1/_2$ g Methylalkohol und 3 g Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° ca. 3 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich glänzende Blättchen abgeschieden, die abfiltriert und mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen werden. Bis auf einen kleinen Rückstand geht alles in Lösung. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich beim Abkühlen goldgelbe, glänzende

Krystalle ab, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen zur Analyse verwandt werden können. Beim vorsichtigen Erhitzen der Kryställchen im Probierrohr wird Methyljodid abgespalten und es bleibt der rote Farbstoff zurück. Der Rückstand zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 197° des Thiazols.

In den organischen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht dagegen in heißem Wasser.

0,1619 g gaben 0,0822 g AgJ und 0,0864 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2O_2SJ$ Mgw: 454,19	Gefunden:
J 27,96%	27,44%
S 7,06%	7,33%

Spaltung des roten Thiazols $C_{17}H_{16}N_2O_2S$ mit alkoholischem Kali.

Bildung von γ-Kresotinsäure und 1-Amido-4-dimethyl-2-merkaptan.

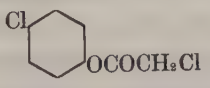
1 g des roten Farbstoffes wird mit 4 ccm absolutem Alkohol und 2 g fein gepulvertem Ätzkali im zugeschmolzenen Rohr etwa 3 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Der farblos gewordene Rohrinhalt wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen und von dem unlöslichen Teil abfiltriert. Durch Ansäuren des Filtrats mit Essigsäure und Ausäthern erhält man γ-Kresotinsäure, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat als solche erkannt wurde. Die essigsaure Lösung enthält das Amidomerkaptan gelöst, das sich auf vorsichtigen Zusatz von verdünntem Ammoniak als Oel abscheidet. Rein wurde es nicht erhalten; es zeigt aber das zu-

erst von Bernthsen[1]) beobachtete, sehr charakteristische Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Ferrichlorid. Versetzt man nämlich die Lösung mit etwas Schwefelwasserstoff und fügt dann unter Umschütteln tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, so tritt zunächst eine bläuliche, dann aber eine feurigrote Färbung ein (Bildung von Methylenrot). Das Merkaptan geht an der Luft rasch in das Disulfid über, das ein gelbliches Oel bildet, wie es auch Bernthsen[2]) beschreibt.

III. 5-Chlor-3-cumaranon und Abkömmlinge.

5-Chlorcumaranon habe ich analog dem Cumaranon[3]) dargestellt. p-Chlorphenol wird durch Erhitzen mit Monochloracetylchlorid in p-Chlorphenolchloracetat übergeführt, das dann seinerseits mit Hilfe von Aluminiumchlorid in 5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon umgelagert wird. Durch Natriumacetat wird dann Ringschluß unter Salzsäureabspaltung zum 5-Chlorcumaranon bewirkt.

p-Chlorphenolchloracetat.



100 g p-Chlorphenol werden mit 125 g Monochloracetylchlorid etwa 5 Stunden am Rückflußkühler

---

1) Annalen 251, 23 (1889).

2) ebenda. In neuerer Zeit haben Zincke und Müller das reine Merkaptan beschrieben (B. 46, 775 (1913). Ihre Angaben decken sich nicht in allem mit denen von Bernthsen. Es bestehen Unstimmigkeiten, die noch aufzuklären sind.

3) Fries und Pfaffendorf B. 43, 214 (1910).

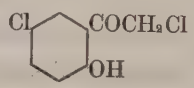
auf 130—140° erhitzt. Unter starker Salzsäureentwicklung tritt Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum fraktioniert destilliert. Das Chlorphenolchloracetat geht unter einem Druck von 45 mm bei 181° als farbloses Öl von intensivem Geruch über, das in der Vorlage zu einer weißen, krystallinen Masse erstarrt. Ausbeute 150 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 36°.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1466 g Substanz gaben 0,2054 g AgCl.

Berechnet für $C_8 H_6 O_2 Cl_2$	
Mgw: 204,95	Gefunden:
Cl 34,60%	34,64%

5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon.



130 g p-Chlorphenolchloracetat werden unter Kühlung mit 370 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid nach und nach versetzt und das Gemisch im Ölbade 5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Unter starkem Aufschäumen und starker Salzsäureentwicklung geht die Reaktion vor sich, gleichzeitig tritt eine dunkelrote Färbung ein. Nach dem Abkühlen versetzt man unter gleichzeitiger Außenkühlung vorsichtig mit kleinen Eisstückchen bis zur völligen Zersetzung des Aluminiumchlorids und unterwirft das Ganze der Wasserdampfdestillation. Das 5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon geht als hellgelbes Öl über, das zum Teil schon im Kühlrohr erstarrt.

Nach dem Abfiltrieren wird auf Ton gut abgepreßt und im Exsikkator getrocknet. Aus Benzin erhält man lange, harte, weiße Nadeln, die bei 64—65° schmelzen.

Die Verbindung besitzt einen heftigen, zu Tränen reizenden Geruch, der das Arbeiten damit sehr erschwert. Jedoch ist dieser Geruch nicht so intensiv, wie bei dem von Fries und Pfaffendorf[1]) beschriebenen 2-Oxy-ω-chloracetophenon.

Nimmt man zu der Umlagerung des Chlorphenolchloracetats mehr als die oben angegebene Menge Aluminiumchlorid und geht mit der Temperatur höher, so tritt gleichzeitig zum Teil Salzsäureabspaltung und Ringschluß zum 5-Chlorcumaranon ein, das bei der Wasserdampfdestillation mit übergeht. Beide Verbindungen können leicht durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation aus Benzin getrennt werden.

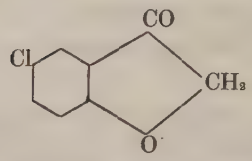
Das Chloracetophenon ist in heißem Alkohol, Methylalkohol und Benzin ziemlich leicht, sehr leicht in Benzol, Eisessig und Aether löslich. Natronlauge löst mit gelber Farbe, die allmählich in ein gelbliches Rot übergeht. In konzentrierter Schwefelsäure tritt Lösung mit zitronengelber Farbe ein; setzt man Wasser hinzu, so fällt die Verbindung wieder unverändert aus. Beim Liegen an der Luft tritt Gelb- und schließlich Rotfärbung ein.

0,1554 g Substanz gaben 0,2160 g Ag Cl.

Berechnet für $C_8 H_6 O_2 Cl_2$:	Gefunden:
Mgw: 204,15	
Cl 34,60%	34.37%

1) B. 43, 214 (1910) l. c.

5-Chlor-3-cumaranon.



50 g des eben beschriebenen 5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenons werden in 300 ccm Alkohol gelöst. Hierauf gibt man zu der siedenden Lösung die berechnete Menge Natriumacetat, kocht einige Male auf, bis sich eine starke Trübung der tiefrot gewordenen Lösung bemerkbar macht und sich das gebildete Kochsalz auf dem Boden des Gefäßes ausgeschieden hat. Alsdann gießt man in viel Eiswasser, wobei das Keton in hellgelben Flocken ausfällt. Man saugt ab, trocknet auf Ton und krystallisiert aus Alkohol um. Aus diesem Lösungsmittel erhält man kleine, glänzende, etwas gelblich gefärbte Blättchen, während aus Xylol lange, harte, durchsichtige, prismatische Krystalle fallen. Ausbeute nahezu quantitativ. Schmelzpunkt: 117—118°.

Das Chlorcumaranon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellroter Farbe auf. Diese Lösung zeigt in auffallendem Licht olivgrüne Fluoreszenz. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Cumaranon wieder unverändert aus.

Ziemlich leicht löslich in heißem Methylalkohol, Alkohol und Benzin, die als Umkrystallisationsmittel sehr gut geeignet sind. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aether und Chloroform, schwer löslich dagegen in Petroläther.

Dem eigenartigen Verhalten des Chlorcumaranons gegen Alkali ist ein besonderer Abschnitt (IV) weiter unten gewidmet.

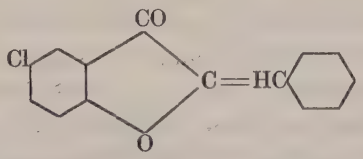
0,1536 g Substanz gaben 0,3214 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.

0,1432 g Substanz gaben 0,1705 g AgCl.

Berechnet für C_8H_5Cl Mgw: 168,49	Gefunden:
C 56,98%	57,08%
H 2,99%	3,15%
Cl 21,04%	20,77%

Benzal-5-chlor-3-cumaranon,

p-Oxy- und p-Nitrobenzal-5-chlor-3-cumaranon.



Als Beispiele dafür, daß sich das 5-Chlor-3-cumaranon ebenso leicht wie seine Homologen mit aromatischen Aldehyden kondensieren läßt, habe ich das Benzal-5-chlorcumaranon, das p-Oxy- und p-Nitrobenzalchlorcumaranon hergestellt. Die Reaktionen gehen leicht vor sich.

Benzal-5-chlor-3-cumaranon. 0,5 g 5-Chlorcumaranon werden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd und 2 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Man kocht einige Zeit auf, worauf sich das Benzalchlorcumaranon in gelben Krystallen abscheidet. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper bildet hellgelbe, seidenglänzende, weiche Nadeln, die bei 168—169° schmelzen.

Die Substanz ist in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht in der Hitze löslich, etwas schwerer in Benzin und Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure mit rötlich gelber Farbe löslich. Gegen wässeriges und alkoholisches Alkali auch beim Kochen sehr beständig.

0,1683 g Substanz gaben 0,0930 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{15} H_9 O_2 Cl$ Mgw: 256,52	Gefunden:
Cl 13,82%	13,66%

Schließt man das Benzalchlorcumaranon mit Eisessig-Salzsäure im Rohr ein und erhitzt ca. 5 Stunden auf 100°, so findet keine Einwirkung wie beim 3-Cumaranon statt[1]). Geht man mit der Temperatur höher (bis auf ungefähr 130—150°), so bleibt es ebenfalls unverändert. Beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur mit Bromwasserstoff-Eisessig im geschlossenen Rohr tritt dagegen Reaktion ein und es scheidet sich nach dem Erkalten ein braunroter, bromhaltiger Körper aus, der aber nicht näher untersucht wurde.

p-Oxybenzal-5-chlor-3-cumaranon. Diese Verbindung wird in analoger Weise wie das Benzalchlorcumaranon in alkoholischer Lösung durch Kondensation von 5-Chlorcumaranon und p-Oxybenzaldehyd mittels konzentrierter Salzsäure dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weiche, kleine, dunkelgelbe Nädelchen,

---

1) Siehe Abschnitt V: Kondensationsprodukte des 3-Cumaranons.

die bei 274° schmelzen, aber schon bei 265° anfangen zu sintern. In Alkohol und Eisessig in der Wärme gut löslich; schwerer in Benzol und Benzin. Das Oxybenzalchlorcumaranon ist mit dunkelroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich. In Alkali löst es sich mit hellroter Farbe auf.

0,1568 g Substanz gaben 0,0832 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{15}H_9O_3Cl$	
Mgw: 272,25	Gefunden:
Cl 13,01%	13,12%

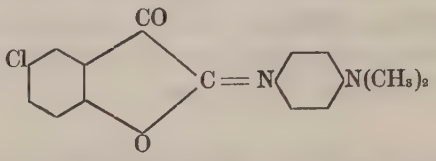
p-Nitrobenzal-5-chlor-3-cumaranon. Das Nitrobenzalchlorcumaranon wird in gleicher Weise wie die beiden obigen Verbindungen dargestellt, nur nimmt man zum Lösen die doppelte Menge Alkohol, da die Nitroverbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist. Man krystallisiert aus Eisessig um und erhält aus diesem Lösungsmittel kleine, weiche, hellgelbe Kryställchen, die bei 266—268° schmelzen. In Alkohol, Benzol, Benzin und Xylol sehr schwer löslich, leichter in Eisessig. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Lösung mit rotgelber Farbe ein. Gegen wässeriges und alkoholisches Alkali ist die Substanz wie das Benzalchlorcumaranon sehr beständig.

0,1560 g Substanz gaben 0,0730 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{15}H_8O_4NCl$	
Mgw: 301,52	Gefunden:
Cl 11,76%	11,57%

Darstellung des 5,5'-Dichlor-oxindigos.

5-Chlorcumarandion-2-(p-dimethylamidoanil).



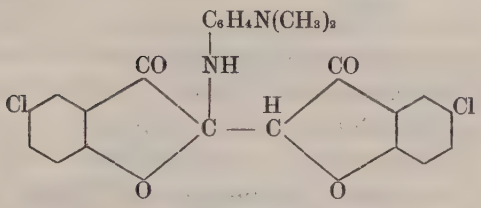
Diese Verbindung habe ich in ähnlicher Weise wie das Cumarandion der Methylreihe dargestellt. Eine durch Eiswasser gekühlte Lösung von 7,5 g p-Nitrosodimethylanilin in 100 ccm Alkohol wird unter tüchtigem Rühren mit 5 ccm doppeltnormaler Natronlauge und gleich darauf mit einer heißen Lösung von 5 g 5-Chlorcumaranon in 30 ccm Alkohol nach und nach versetzt. Nachdem man etwa $^1/_4$ Stunde gut gerührt hat, entfernt man das zur Kühlung benutzte Eiswasser, gibt noch 30 ccm Wasser hinzu und rührt weiter bis die Lösung Zimmertemperatur erreicht hat. Der fein krystallinische, rote Niederschlag wird scharf abgesaugt und solange mit Alkohol nachgewaschen, bis die Waschflüssigkeit hellrot abläuft. Man trocknet auf dem Wasserbade und krystallisiert aus Benzol um. Rote, filzige, weiche Nädelchen mit goldigem Oberflächenglanz, der aber beim längeren Liegen der Krystalle verschwindet. Schmelzpunkt: 168—169°.

In konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein weißer Körper aus. In wässerigem Alkali löst sich das Anil schwer. Verhältnismäßig schwer in Benzin, Aether und Chloroform, sehr schwer in Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich.

0,1516 g Substanz gaben 0,0717 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$	
Mgw: 300,57	Gefunden:
Cl 11,80%	11,70%

5,5'-Dichlor-2,2'-Biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilid).



10 g des oben beschriebenen Anils werden mit 6 g 5-Chlorcumaranon in 85 ccm Toluol etwa 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Stehen über Nacht haben sich filzige, braunrote Nädelchen abgeschieden, die abgesaugt und gut mit Benzin nachgewaschen werden. Das so erhaltene Produkt ist aber nicht einheitlich; denn es enthält neben dem Anilid eine stickstoffreie Verbindung, die später Erwähnung findet. Um das gesuchte Anilid von dieser Verbindung zu trennen, wird der Niederschlag mit sehr viel Benzol gut ausgekocht, und, nachdem man heiß von Ungelöstem abfiltriert hat, mit Alkohol versetzt. Nach einigem Stehen scheiden sich rötliche, kleine Nadeln ab, die abgesaugt und mit heißem Alkohol gut ausgewaschen werden. Sie fangen bei 210° an zu sintern und sind bei 214° geschmolzen. Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Mit konzentrierter

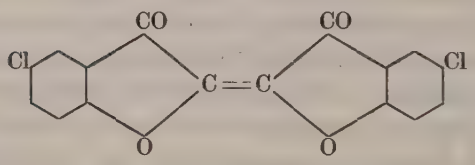
Schwefelsäure befeuchtet wird er braun, während seine Lösung gelb erscheint. In Alkali löst er sich mit brauner Farbe und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus.

0,1512 g Substanz gaben 8,1 ccm N ($t = 17^0$; $p = 737$ mm).

Berechnet für $C_{24} H_{18} O_4 Cl_2 N_2$	Gefunden:
Mgw: 469,06	
N 5,97%	6,12%

Mit Mineralsäuren in Eisessigsuspension behandelt, wird die Verbindung in Dichlor-oxindigo und salzsaueres p-Amidodimethylanilin gespalten. Auch beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure tritt diese Spaltung ein; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann der Dichlor-oxindigo aus.

5,5'-Dichlor-2,2'-Biscumaron-indigo.
(Dichlor-oxindigo).



Das oben beschriebene, vollständig reine 5,5'-Dichlor-2,2'-Biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilid), wird in wenig Eisessig suspendiert und tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Es tritt sofort Lösung ein und nach einiger Zeit krystallisiert der 5,5'-Dichlor-oxindigo in Form feiner, gelber Krystalle aus. Um die Verbindung

von beigemengtem salzsaueren Amidodimethylanilin zu befreien, wird mit viel Wasser versetzt, hierauf scharf abgesaugt und mit heißem Alkohol gut nachgewaschen. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade wird mit wenig Xylol ausgekocht. Man erhält so den Dichlor-oxindigo schon vollkommen rein. Krystallisiert man ihn aus Xylol um, so erhält man weiche, gelbe Nädelchen, die bei 288° anfangen zu sintern und bei 320° geschmolzen sind.

0,0882 g Substanz gaben 0,0763 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{16}H_6O_4Cl_2$	Gefunden:
Mgw: 332,94	
Cl 21,30%	21,39%

Zur Reindarstellung des 5,5'-Dichlor-oxindigos muss, wie dies auch bei der Herstellung des 6,6'-Dimethyl-oxindigos und des Oxindigos der Fall ist, das Biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilid) vollkommen gereinigt sein, da sonst eine Reinigung des Oxindigos nur mit großen Verlusten möglich ist.

Der Dichlor-oxindigo besitzt die gleiche schöne gelbe Farbe wie der Indigo der Methyl- und der einfachen Reihe. Die erwartete Farbvertiefung ist also durch Einführung des Chlors in den Kern nicht eingetreten. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Dichlor-oxindigo mit braungelber Farbe löslich. Verdünnt man mit Wasser, so fällt er unverändert wieder aus. Gegen alkoholisches Alkali ist er ebenso unbeständig wie der Dimethyl-oxindigo und der Oxindigo. Der Dichlor-oxindigo ist in Benzol, Alkohol und Aceton sehr schwer löslich, etwas leichter in den hochsiedenden Lösungsmitteln wie Xylol und Eisessig.

Verbindung $C_{23}H_{11}Cl_3O_4$ (?).

Die bei der Darstellung des 5,5'-Dichlor-2,2'-Biscumaranon-2-(p-dimethylamidoanilids) entstehende, in Benzol unlösliche Verbindung wird, nachdem sie durch Ausziehen des Anilids mit Benzol von diesem getrennt ist, zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Sie wird scharf abgesaugt und mit heißem Alkohol solange nachgewaschen, bis der Alkohol nur noch ganz schwach rotgefärbt abläuft. Man erhält dann rotbraune, einen Stich ins fleischfarbige besitzende, filzige Nädelchen, die bei 336° anfangen zu sintern, aber bei 355° noch nicht geschmolzen sind.

Die qualitative Analyse ergab, daß die Verbindung stickstoffrei ist.

I. 0,1120 g Substanz gaben 0,2514 g CO_2 und 0,0253 g H_2O.

II. 0,1383 g Substanz gaben 0,3088 g CO_2 und 0,0288 g H_2O.

III. 0,1300 g Substanz gaben 0,1190 g AgCl.

IV. 0,0906 g Substanz gaben 0,0874 g AgCl.

V. 0,0955 g Substanz gaben 0,0894 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{11}O_4Cl_3$	Gefunden:				
Mgw: 457,43	I.	II.	III.	IV.	V.
C 60,34%	61,22%	60,89%			
H 2,42%	2,54%	2,33%			
Cl 23,25%			22,23%	23,85%	23,14%

Wegen des nur stets in geringen Mengen vorhandenen, schwer zugänglichen Materials gelang es mir nicht mit aller Sicherheit die Bruttoformel und die Konstitution der Verbindung festzustellen.

Der Körper wird von wässerigem Alkali kaum angegriffen; beim Kochen löst er sich jedoch mit braunroter Farbe auf. Nach dem Ansäueren fällt er

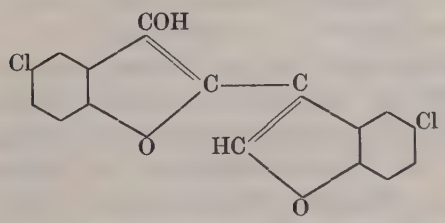
aber nicht wieder unverändert aus, sondern man erhält einen grünblauen Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung nur schwer mit wenig charakteristischer Farbe auf. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat tritt Acetylierung ein.

Der Versuch, die stickstoffreie Verbindung durch mehrstündiges Kochen einer Xylollösung des 5-Chlorcumaranons zu erhalten, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Nach dem Erkalten krystallisierte das unveränderte Chlorcumaranon aus.

IV. Kondensationsprodukte des 5-Chlor-3-cumaranons und seine Umwandlung in Dichlor-oxindirubin.

Das 5-Chlorcumaranon ist durch wässeriges Alkali leicht zu dem 3-Oxy-5,5′-dichlor-2,3′-dicumaron kondensierbar, das dann seinerseits leicht durch Oxydation mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd in Dichloroxindirubin überführbar ist.

3-Oxy-5,5′-dichlor-2,3′-dicumaron.



Die Verbindung wurde als Natriumsalz und als Acetylverbindung erhalten.

1 Teil 5-Chlorcumaranon wird mit 5 Teilen doppeltnormaler Natronlauge erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu einem dicken, aus bronzefarbigen, glänzenden Blättchen bestehenden Krystallbrei, der das Natriumsalz des oben formulierten Kondensationsproduktes darstellt. Der Krystallbrei wird scharf abgesaugt und dann, um ihn von anhaftendem Alkali zu befreien, gut zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Nachdem man fein gepulvert hat, wird im Vakuumexsikkator bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Eine weitere Reinigung der Substanz war nicht möglich, da sie durch Wasser oder Alkohol sofort hydrolysiert wird. Beim längeren Liegen an der Luft tritt ebenfalls Zersetzung ein.

0,8142 g Substanz gaben 0,1572 g Na_2SO_4.
0,8214 g Substanz gaben 0,1530 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{16}H_7O_3Cl_2Na$	
Mgw: 341,00	Gefunden:
Na 6,75%	6,26% 6,04%

Behandelt man das Natriumsalz mit verdünnter Essigsäure, so erhält man ein krystallinisch aussehendes Produkt. Wird dieses im Vakuumexsikkator getrocknet und dann aus Eisessig umkrystallisiert, so scheiden sich zuerst derbe Krystalle ab, die schwarzen Oberflächenglanz zeigen, und verrieben braunrot erscheinen. Später krystallisiert ein Gemisch des Dichloroxindirubins mit dessen Leukoverbindung aus. Auch die schwarzen Krystalle ließen sich bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig als ein Gemisch von Dichloroxindirubin und seiner Leukoverbindung erkennen. Möglicherweise liegt in ihnen ein chinhydronartiges Produkt vor[1]).

1) Vergl. Hasselbach, Inaug.-Diss. Marburg 1912 S. 58.

Acetylverbindung. Die oben erwähnte Natriumverbindung wird einige Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Abkühlen werden die abgeschiedenen, gelben Krystalle abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhält man weiße, lange, weiche; verfilzte Nadeln, die sich nach einigem Stehen vollständig in gelbliche, harte, glänzende Kryställchen umwandeln. Schmelzpunkt: 169—170°.

0,1514 g Substanz gaben 0,1178 g Ag Cl.

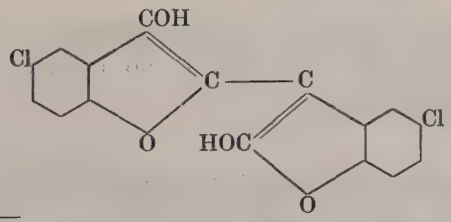
Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4Cl_2$	Gefunden:
Mgw: 360,98	
Cl 19,64%	19,68%

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Acetylverbindung mit einer eigentümlichen rosa Farbe. In Alkohol ist sie im Gegensatz zur chlorfreien Verbindung schwer löslich.

Oxydation der Acetylverbindung des 3-Oxy-5,5'-dichlor-2,3'-dicumarons mit Wasserstoffsuperoxyd[1]).

Bildung von Dichlorleukooxindirubin und Dichloroxindirubin.

1) 5,5'-Dichlor-3,2'-dioxy-2,3'-dicumaron. (Dichlorleukooxindirubin).



1) Ersetzt man bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd die Acetylverbindung durch das Natrium-

2 g der oben erwähnten Acetylverbindung des 3-Oxy-5,5'-dichlor-2,3'-dicumarons werden in 40 ccm Eisessig gelöst und zu der siedenden Lösung 4 ccm Perhydrol (Merck) hinzugesetzt. Man kocht etwa 5 Minuten und läßt erkalten. Nach dem Stehen über Nacht haben sich gelbe und orangerote Krystalle abgeschieden, die sich als ein Gemisch von Dichloroxindirubin und seiner Leukoverbindung erwiesen. In der Hauptsache war die Leukoverbindung entstanden. Zu ihrer Reinigung wurde der Krystallbrei mit wenig Eisessig ausgekocht. Die nunmehr zurückbleibenden Krystalle werden zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, wobei man nur kurze Zeit kochen darf. Man erhält so orangegelbe, weiche Nädelchen, die bei 208° anfangen zu sintern und bei 210° geschmolzen sind. In Eisessig und Xylol ziemlich löslich, etwas schwerer in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Benzin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violettroter Farbe. In Alkali ist sie mit rötlicher Farbe löslich.

0,1080 g Substanz gaben 0,0913 g Ag Cl.

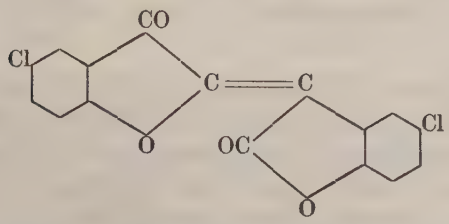
Berechnet für $C_{16} H_8 O_4 Cl_2$	Gefunden:
Mgw: 334,96	
Cl 21,17%	20,90%

Versetzt man die Eisessiglösung der Leukoverbindung mit etwas Brom, so entsteht glatt das Dichloroxindirubin.

---

salz, so verläuft der Vorgang merkwürdigerweise ganz anders. Es entsteht weder die Leukoverbindung noch das Dichloroxindirubin; dagegen erhält man eine gelbe Verbindung, die bisher noch nicht weiter untersucht wurde.

2) 5,5'-Dichlor-2,3'-Biscumaronindigo. (Dichloroxindirubin).



Das 5,5'-Dichloroxindirubin entsteht, wie oben bemerkt wurde, in geringer Menge neben der Leukoverbindung bei der Oxydation der Acetylverbindung des 3-Oxy-5,5'-dichlor-2,3'-dicumarons mit Wasserstoffsuperoxyd. Es kann aus den Mutterlaugen der Leukoverbindung erhalten werden. Weiterhin bildet es sich aus der Leukoverbindung, wenn man die heiße Eisessiglösung mit etwas Brom versetzt.

In einer eigenartigen Reaktion entsteht das Dichloroxindirubin aus seiner Leukoverbindung, wenn man diese 2—3 Stunden mit Eisessig unter Rückfluß kocht. Dabei entsteht gleichzeitig eine in Eisessig viel schwerer lösliche gelbe Verbindung, die weiter unten beschrieben ist.

Das so erhaltene Dichloroxindirubin wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Es stellt dann prächtige tiefrote, seidenweiche, glänzende Nadeln dar, die bei 265° schmelzen, bei 235° aber bereits anfangen zu sintern. In Eisessig und Xylol ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Benzin.

Das Dichloroxindirubin wird von Alkali gelöst; konzentrierte Schwefelsäure löst mit einer charakteristischen, bräunlich-oliven Farbe.

0,0631 g Substanz gaben 0,0534 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{16}H_6O_4Cl_2$	Gefunden:
Mgw: 332,95	
Cl 21,30%	20,93%

Die beim Kochen des Dichlorleukooxindirubins mit Eisessig neben dem Dichloroxindirubin entstehende gelbe Verbindung ist in Eisessig sehr schwer löslich und kann leicht von dem Oxindirubin getrennt werden. Aus viel Xylol krystallisiert sie in prächtigen, gelben Krystallen, die bei 318° beginnen zu sintern und bei 346° zersetzt sind. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung kaum gelöst; eine besondere Farberscheinung tritt dabei nicht auf. Wässeriges Alkali lässt sie unverändert, alkoholisches Alkali dagegen löst mit rötlichgelber Farbe.

Der Körper scheint der von Fries und Fink[1]) beschriebenen Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ aus 6-Methylcumaranon nicht analog zu sein.

Für einen dieser Verbindung entsprechenden Körper, dem dann die Formel $C_{16}H_8O_3Cl_2$ zukäme, ergeben sich folgende Zahlen:

Mgw: 318,96 Cl 22,23%

0,0707 g Substanz gaben 0,0598 g Ag Cl.

Gefunden: Cl 20,91%.

V. Kondensationsprodukte des 3-Cumaranons.

Über Kondensationsprodukte des 3-Cumaranons mit Natriumäthylat liegen bereits ausführliche Mit-

---

1) B. 41, 4284 (1908).

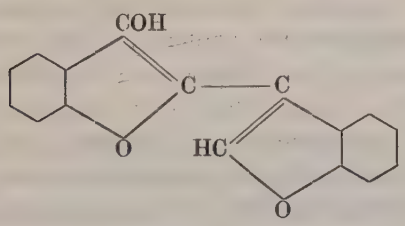
teilungen von Fries und Pfaffendorf[1]) vor. Es entsteht primär das 3-Oxy-2,3'-dicumaron, das durch Oxydation leicht in Oxindirubin überführbar ist.

Ich fand nun, daß auch die gleiche Kondensation beim Erhitzen des 3-Cumaranons mit wässerigem, doppeltnormalen Alkali eintritt und beschreibe kurz meine Beobachtungen.

Gleichzeitig habe ich auch Versuche über die Kondensation des Cumaranons mit saueren Kondensationsmitteln angestellt. Die Produkte der Kondensation sind hierbei von der bei Kondensation in alkalischer Lösung entstehenden Verbindungen verschieden.

1) Kondensation in alkalischer Lösung.

Bildung von 3-Oxy-2,3'-dicumaron.



Bringt man 3-Cumaranon mit doppeltnormaler Natronlauge (auf 1 g Cumaranon etwa 6 ccm $^2/_1$ n NaOH) durch einmaliges Aufkochen in Lösung, so

---

1) B. 43, 212 (1912).

krystallisiert nach dem Erkalten das orange gefärbte Natriumsalz des durch Kondensation entstandenen 3-Oxy-2,3'-dicumarons aus. Daß ein Natriumsalz dieser Verbindung vorliegt, wird dadurch bewiesen, daß es beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ganz glatt in die bereits von Fries und Pfaffendorf[1]) auf viel beschwerlichere Art aus dem Cumaranon mit Hilfe von Natriumschnitzeln in ätherischer Lösung und Acetylchlorid erhaltene Acetylverbindung des 3-Oxy-2,3'-dicumarons übergeht. Die so erhaltene Acetylverbindung zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 106°. Es ist mir nicht gelungen, aus dem Natriumsalz das freie Enol zu gewinnen. Das aus dem Natriumsalz mit verdünnter Essigsäure frei gemachte Produkt gab nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator beim Anreiben mit Aceton und Umkrystallisieren aus Methylalkohol das von Fries und Pfaffendorf[2]) beschriebene 3-Keto-$\triangle^{2,3'}$-dicumaranen, das in kupferroten Krystallen vom Schmelzpunkt 141° erhalten wurde.

Läßt man den aus dem Natriumsalz mit verdünnter Essigsäure frei gemachten Körper mit Alkohol mehrere Tage offen stehen und krystallisiert dann aus Alkohol um, so erhält man das von Fries und Pfaffendorf dargestellte 3,2'-Dioxy-2,3'-dicumaron (Leukooxindirubin)[3]). Der Schmelzpunkt der erhaltenen gelben Krystalle liegt bei 185°. Es ist also Oxydation durch den Luftsauerstoff eingetreten.

---

1) B. 43, 212 (1910) l. c.

2) B. 44, 114 (1911).

3) B. 43, 212 (1910) l. c.

2) Kondensation in saurer Lösung.

Bei der Kondensation des 3-Cumaranons in sauerer Lösung entstehen zwei Verbindungen: $C_{32}H_{16}O_4$ und $C_{16}H_8O_3$. Die erstere ist identisch mit der von Fries und Pfaffendorf aus der Acetylverbindung des 3-Oxy-2,3'-dicumarons durch Kondensation mit Eisessig-Salzsäure gewonnenen Verbindung[1]). Die zweite entspricht in ihrem äußeren Verhalten der von Fries und Fink[2]) beschriebenen Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$, die beim Kochen des Dimethylleukooxindirubins in Eisessiglösung neben dem Dimethyloxindirubin entsteht.

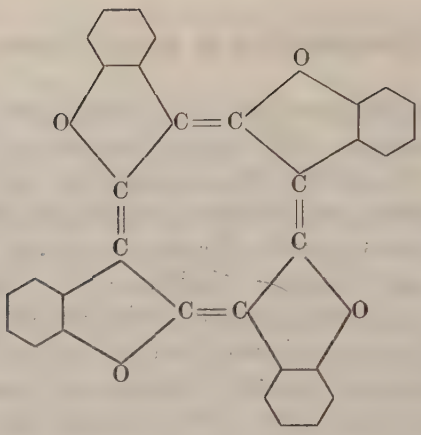
Schließt man 1 g 3-Cumaranon mit etwa 5 ccm Eisessig-Salzsäure im Rohr ein, läßt über Nacht stehen und erhitzt dann ungefähr 3—5 Stunden im Wasserbade auf 100°, so haben sich aus der braunrot gewordenen Lösung bräunliche Krystalle abgeschieden, die scharf abgesaugt und gut mit Eisessig nachgewaschen werden. Nach dem Trocknen wird aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält dann fleischfarbige Nadeln, die über 340° schmelzen und sich als mit der von Fries und Pfaffendorf[3]) aus der Acetylverbindung des 3-Oxy-2,3'-dicumarons und aus dem 3-Keto-$\triangle^{2,3'}$-dicumaranen durch Kondensation mit Eisessig-Salzsäure erhaltenen Verbindung identisch erwiesen. Die oben genannten Autoren erteilen dieser Verbindung folgende Konstitution:

---

1) B. 44, 114 (1911) l. c.

2) B. 41, 4284 (1908).

3) l. c.



Verbindung $C_{16}H_8O_3$.

Die bei der Darstellung der obigen Verbindung erhaltene Mutterlauge wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt ein schwarzes, schmieriges Produkt, das aber beim tüchtigen Verreiben mit Alkohol fest wird. Man läßt über Nacht mit Alkohol stehen und saugt dann scharf ab. Das so erhaltene braungelbe Produkt wird nunmehr mit Alkohol gut ausgekocht und nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf dem Wasserbade zweimal aus Xylol umkrystallisiert. Aus der Lösung fallen gelbe, kleine, spröde Kryställchen, die bei 310° schmelzen.

0,0932 g Substanz gaben 0,2652 g CO_2 und 0,0298 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_8O_3$	Gefunden:
Mgw: 248,06	
C 77,40%	77,60%
H 3,25%	3,58%

In ihrem äußeren Verhalten gleicht die Substanz sehr der von Fries und Fink[1]) in der Methylreihe erhaltenen Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$. Der Analyse nach enthält sie jedoch zwei Wasserstoffatome weniger als die entsprechende Verbindung $C_{16}H_{10}O_3$. Wegen der geringen Menge der vorhandenen Substanz konnte ich die Konstitution der Verbindung nicht aufklären. In Alkali ist sie schwer löslich.

VI. Einwirkung von Salzsäure auf indigoide Verbindungen.

Die Empfindlichkeit des Oxindigos gegen kochende Säuren gab Veranlassung, eine Reihe indigoider Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Salzsäure zu prüfen. Dabei zeigt es sich, daß der Thioindigo völlig beständig gegen Salzsäure ist. Auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure-Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf Wasserbadtemperatur und auf 130—150° blieb er unverändert. Indigo selbst wird von Salzsäure-Eisessig bei 100° ebenfalls nicht verändert. Geht man aber mit der Temperatur auf etwa 150—160°, so erhält man neben viel unverändertem Indigo ein schwarzes, kohliges Produkt, das aber sehr schwer von dem Indigo zu trennen ist.

Zu charakteristischen Verbindungen führt dagegen die Einwirkung von Salzsäure auf den Schwefel-Sauerstoffindigo und auf den Oxindigo. Der Cumaranring der indigoiden Verbindungen wird dabei durch Hydrolyse aufgespalten. Aber nur bei dem

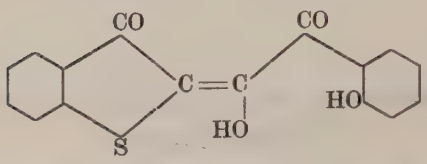
---

1) B. 41, 4284 (1908) l. c.

Schwefel-Sauerstoffindigo läßt sich dieses erste Produkt der Reaktion fassen. Bei dem Oxindigo erleidet es eine eigenartige Umwandlung[1]).

1) Versuche in der Reihe des 2-Thionaphten-2'-cumaran-indigo.

Verbindung $C_{16}H_{10}O_4S$.



Versetzt man die Eisessiglösung des 2-Thionaphten-2'-cumaran-indigos mit etwas konzentrierter Salzsäure und kocht einige Zeit, so nimmt die anfangs rote Lösung eine braune Farbe an. Beim Erkalten krystallisieren gelbbraune Nädelchen aus, die bei 169° schmelzen und bei noch höherer Temperatur in die indigoide Verbindung zurückverwandelt werden. Der Körper erweist sich als indentisch mit der von Bartholomäus[2]) auf anderem Wege erhaltenen Verbindung $C_{16}H_{10}O_4S$, der obige Formel zukommt.

Wird diese Verbindung längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure in Eisessiglösung gekocht, dann geht sie in eine farblose Substanz über, die in prismatischen Krystallen erhalten wurde. Sie fangen bei 286° an zu sintern und sind bei 291° geschmolzen. Sie ist bisher noch nicht weiter untersucht worden.

---

1) Vergl. die Einleitung.

2) Inaug.-Diss. Marburg 1911 S. 41.

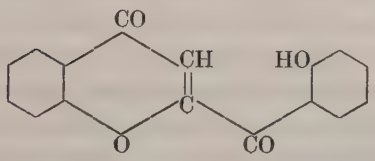
2) Versuche in der Reihe des Oxindigos.

Kocht man eine Eisessiglösung des Oxindigos längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure, dann färbt sie sich tiefrot; auch in der Kälte erfolgt bereits langsam diese Umwandlung. Es entsteht dabei eine rote Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$, die durch die prächtige, tiefe, blaurote Farbe ihres Alkalisalzes ausgezeichnet ist. In guter Ausbeute erhält man diesen Körper, wenn man den Oxindigo mit Eisessig-Salzsäure im geschlossenen Rohr etwa 5 Stunden im Wasserbade erhitzt. Daneben entsteht Oxybenzoylameisensäure und ein nicht näher untersuchtes Gemisch verschiedener Substanzen.

Sehr erschwert wurden diese Untersuchungen durch die mühsame Beschaffung des teueren Ausgangsmaterials.

Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$.

2-Salicyl-4-pyron (?).



1 Teil Oxindigo wird mit 5 Volumteilen Eisessig-Salzsäure im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur ungefähr 5 Stunden lang erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht haben sich in der nunmehr dunkelrot gewordenen Lösung dunkelrote, glänzende Kryställchen ausgeschieden. Manchmal erhält man auch statt der Krystalle ein braunes Pulver. Man saugt tüchtig ab und wäscht mit Eisessig nach, bis

die Waschflüssigkeit nur noch ganz schwach rot gefärbt abläuft. Da der Körper in den niedrigsiedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, in den höhersiedenden, wie Nitrobenzol, aber Veränderungen erleidet, so konnte er durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden. Zu seiner Reinigung wurde vielmehr seine Eigenschaft benutzt, ein durch Säuren zum Ausgangskörper zurück zersetzbares Natriumsalz zu liefern. Das Produkt wird in Alkohol suspendiert und beim Hinzufügen von einigen Tropfen doppeltnormaler Natronlauge entsteht eine sehr schön tief blaurot gefärbte Lösung, aus der sich bald beim Reiben mit einem Glasstabe das Natriumsalz als prächtig tiefrot gefärbte, goldgrün flimmernde Krystallblättchen ausscheidet. Diese werden abfiltriert, mit sehr wenig Wasser nachgewaschen und dann in Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Man filtriert und läßt in verdünnte Essigsäure eintropfen. Der Körper scheidet sich alsdann in hellroten Flocken aus, die auf einem gehärteten Filter abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet werden. Zur Analyse wurde die so erhaltene Substanz nochmals in der gleichen Weise in das Natriumsalz übergeführt und dann zerlegt. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade wird der hellrote Niederschlag in einem Achatmörser staubfein zerrieben und im Vakuumexsikkator bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1310 g Substanz gaben 0,3470 g CO_2 und 0,0445 g H_2O.

0,0942 g Substanz gaben 0,2494 g CO_2 und 0,0342 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4$ Mgw: 266,08	Gefunden:	
C 72,16%	72,24%	72,20%
H 3,79%	3,80%	4,06%

Die Substanz ist in konzentrierter Schwefelsäure mit tief blauroter Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser fällt die Verbindung wieder unverändert aus. In Alkali löst sie sich mit der charakteristischen blutroten Farbe des Alkalisalzes. Die Verbindung zeigt ein ziemlich stark saueres Verhalten. Dies geht daraus hervor, daß das Alkalisalz durch Wasser nicht hydrolysiert wird und auch mit Soda die Bildung des Natriumsalzes eintritt. Ferner ist beim Kochen mit Natriumacetat deutlich, wenn auch schwach, die Farbe der Natriumverbindung bemerkbar. Beim längeren Kochen des roten Produktes mit Eisessig geht nur wenig in Lösung. Bei längerem Stehen scheiden sich dann dunkelrote, kleine, metallglänzende Kryställchen ab, die also die Farbe der aus der Eisessig-Salzsäurelösung abgeschiedenen Krystalle besitzen. Im Röhrchen erhitzt, fängt der Körper bei 228° an zu sintern und ist bei 255° geschmolzen. Es tritt dabei völlige Zersetzung ein. Versuche, den Körper zu methylieren oder zu benzoylieren, führten zu Reaktionsprodukten, die zu einer näheren Untersuchung wenig einluden.

Natriumsalz der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$.

Man suspendiert die rote Verbindung in wenig Alkohol und gibt tropfenweise doppeltnormale Natronlauge hinzu. Es tritt sofort eine blutrote Färbung auf und nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem Brei blutrot gefärbter Kryställchen, die einen

goldgrünen Oberflächenglanz besitzen. Dieser Krystallbrei wird scharf abgesaugt, mit sehr wenig Wasser nachgewaschen und dann zwischen Filtrierpapier tüchtig abgepreßt. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Substanz muß so zur Analyse verwandt werden, da sie in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und infolgedessen nicht gut ausgewaschen werden kann, um das anhaftende Alkali zu entfernen. Der Wert für Natrium wurde deshalb zu hoch gefunden.

0,2098 g Substanz gaben 0,0596 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{16}H_9O_4Na$	Gefunden:
Mgw: 288,12	
Na 8,00%	9,12%

Durch Säuren erhält man die unveränderte Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ wieder. Mit Wasser und Alkohol tritt keine Hydro- bezw. Alkoholyse ein.

Monoacetylverbindung. Man löst das rote Produkt $C_{16}H_{10}O_4$ in Essigräureanhydrid und setzt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Hierauf gießt man in viel Wasser. Die Acetylverbindung fällt zuerst ölig aus, wird aber nach längerem Stehen und öfterem Zusatz von frischem Wasser fest. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man kleine, zinnoberrote, glänzende Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 225° anfangen zu sintern und bei 242° zersetzt sind. Die Acetylverbindung zeigt die gleiche Schwefelsäurèreaktion wie die Ausgangsverbindung. Mit Alkali läßt sie sich leicht verseifen.

0,1215 g Substanz gaben 0,3121 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$ Mgw: 308,09	Gefunden:
C 70,11%	70,05%
H 3,92%	4,01%

Aufarbeitung der Eisessigmutterlauge.

Die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ enthält 2 Wasserstoffatome mehr als der Oxindigo; es hat also eine Reduktion des Oxindigos stattgefunden, infolgedessen muß die Eisessigmutterlauge den oxydierten Bestandteil enthalten. Um das Oxydationsprodukt zu gewinnen, wurde die Mutterlauge mit dem zum Auswaschen benutzten Eisessig vereinigt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt ein schwarzer Sirup, der beim tüchtigen Verreiben mit doppeltnormaler Sodalösung zu einer graugrünen Masse erstarrt. Man filtriert von Ungelöstem ab und säuert das sodaalkalische Filtrat mit konzentrierter Salzsäure an. Das saure Filtrat wird nunmehr 6—7mal mit Aether extrahiert. Nach dem Abdunsten des Aethers bleibt ein krystallinischer Körper zurück, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 43° zeigt, und der mit thiophenhaltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure eine tief dunkelblaue Färbung gibt. Aus dem Schmelzpunkt und der Indopheninreaktion geht hervor, daß der Körper mit Oxybenzoylameisensäure identisch ist. Man erhält also das direkte Spaltungsprodukt des Oxindigos[1]). $^1/_4$ des mit Eisessig-Salzsäure eingeschlossenen Oxindigos wird, wie zu erwarten ist, zu der Oxybenzoylameisensäure oxydiert,

1) Siehe die Einleitung.

wie auch die quantitative Verfolgung der Reaktion zeigt: Aus 3 g Oxindigo erhielt ich 1,85 g der roten Verbindung, 0,7 g Oxybenzoylameisensäure und 0,4 g in Soda unlöslichen Rückstand. Bei einem zweiten Versuch entstanden aus 4 g Oxindigo 2,2 g 2-Salicyl-4-pyron, 0,9 g Oxybenzoylameisensäure und 0,8 g des sodaunlöslichen Produktes.

Beim Ausziehen des in Soda unlöslichen Rückstandes mit Methylalkohol hinterbleibt ein brauner Körper, der zum größten Teil noch unveränderte rote Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ ist, wie man durch die beim Versetzen mit Alkali auftretende charakteristische Farbe des Alkalisalzes erkennen kann. Aus dem beim Abdunsten der methylalkoholischen Mutterlauge zurückbleibenden Produkt kann man durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol eine tiefrot gefärbte Verbindung gewinnen, die ihrer geringen Menge wegen aber nicht näher untersucht werden konnte.

Oxydation der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird das in Eisessig suspendierte 2-Salicyl-4-pyron erst nach mehrstündigem Kochen angegriffen. Es entsteht eine farblose Lösung, die aber beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr gibt. Es scheint eine weitgehende Oxydation eingetreten zu sein.

Suspendiert man dagegen die rote Verbindung in Eisessig und fügt einige Tropfen verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) hinzu und erwärmt kurze Zeit durch Eintauchen in ein siedendes Wasserbad, so tritt Lösung mit gelber Farbe ein. Beim Zusatz von Wasser fällt dann ein gelblich weißer Körper aus, der aber keine guten Eigenschaften besitzt; denn er ist äußerst schwer zur Krystallisation zu bringen. In Eisessig ist er spielend leicht löslich.

Ebenfalls in Benzol, womit er verschmiert. In Benzin ist er sehr schwer löslich.

Löst man die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ durch Erwärmen auf dem Wasserbad in doppeltnormalem Alkali, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, und fügt dann bis zur Entfärbung eine wässerige Lösung von Ferricyankalium hinzu, filtriert und läßt in verdünnte Essigsäure eintropfen, so erhält man eine weiße Fällung. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol fallen weiche, rein weiße Nädelchen, die bei 140—141° unter Zersetzung schmelzen.

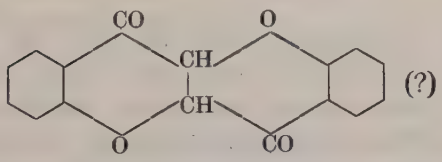
0,1189 g Substanz gaben 0,2960 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.

Gefunden:

C 67,89% H 4,33%

Aus der Analyse läßt sich kein Schluß auf die Konstitution des Körpers ziehen.

Isomere Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$.



(?)

Wird das über das Natriumsalz gereinigte 2-Salicyl-4-pyron mit wenig frisch destilliertem Nitrobenzol zum Sieden erhitzt, so tritt Lösung mit dunkelroter Farbe ein, die aber nach einigem Kochen plötzlich in eine gelbrote umschlägt. Man kocht noch

einige Male auf und versetzt die noch warme Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol. Nach längerem Stehen scheiden sich prächtige, rubinartig gefärbte, spröde Krystalle ab, die abgesaugt und gut mit heißem Alkohol nachgewaschen werden. Manchmal erhält man auch die Verbindung in Form goldglänzender, flimmernder Blättchen. Diese Form entsteht meistens, wenn man die Mutterlaugen mit viel Alkohol versetzt und mehrere Tage stehen läßt. Die zuerst erhaltenen rubinartigen Krystalle geben beim Zerreiben ebenfalls ein gelbes Pulver. Zur Analyse wird die Verbindung nochmals in Nitrobenzol gelöst und durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht.

0,1222 g Substanz gaben 0,3236 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

0,1320 g Substanz gaben 0,3479 g CO_2 und 0,0442 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4$ Mgw: 266,08	Gefunden:	
C 72,16%	72,22%	71,88%
H 3,79%	3,91%	3,75%

Die Verbindung fängt bei 216° an zu sintern und ist bei 223° geschmolzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man genau dieselbe Farbe wie bei der roten Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$. Mit wässerigem Alkali dagegen entsteht nicht mehr die blaurote Farbe, die das Alkalisalz der roten Verbindung besitzt, sondern eine braune Lösung, aus der beim Ansäuren die unveränderte Verbindung wieder ausfällt. Die so verschiedene Farbe der beiden Alkalisalze ist eine sehr empfindliche Reaktion für die Reinheit der beiden

isomeren Verbindungen. Der Körper ist in Nitrobenzol leicht löslich, schwerer in Eisessig.

Monoacetylverbindung. Man löst die isomere Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ in Essigsäureanhydrid und kocht einige Zeit mit wasserfreiem Natriumacetat. Hierauf gießt man in viel Wasser. Die Acetylverbindung scheidet sich dann ölig ab, wird aber bald fest. Es wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man schöne, zitronengelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 153—154°.

0,1242 g Substanz gaben 0,3195 g CO_2 und 0,0423 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$ Mgw: 308,09	Gefunden:
C 70,11%	70,16%
H 3,92%	3,81%

Die Acetylverbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit derselben rotblauen Farbe, wie die beiden isomeren Verbindungen. Mit Alkali läßt sie sich leicht verseifen. Es ist nicht ratsam, diese Acetylverbindung mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure herzustellen, da man in diesem Falle ein Produkt erhält, das sehr schwer fest wird und seiner Reinigung große Schwierigkeiten bereitet.

Oxydation der isomeren Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$.

Wird die aus dem 2-Salicyl-4-pyron durch Kochen mit Nitrobenzol erhaltene Verbindung wie dieses in Eisessig mit verdünnter Salpetersäure oxydiert, so erhält man ebenfalls beim Fällen mit Wasser einen gelblich weißen Niederschlag, der auch sehr schwer

zur Krystallisation zu bringen ist. In Benzol, Eisessig und Methylalkohol ist er sehr leicht löslich, wobei er klebrig wird. In Benzin löst er sich sehr schwer. Zur Reinigung der Verbindung habe ich sie in Methylalkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Diese Operation wurde nochmals wiederholt und nach dem Abfiltrieren im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,0522 g Substanz gaben 0,1238 g CO_2 und 0,0252 g H_2O.

Gefunden:

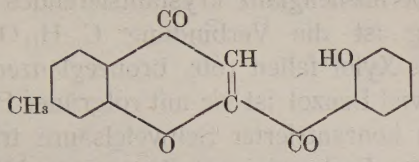
C 64,68% H 5,62%

Aus der Analyse läßt sich keine einfache Beziehung zur Ausgangsverbindung herauslesen. Das Oxydationsprodukt ist stickstoffrei und beginnt bei 110° zu sintern und ist bei 130° geschmolzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit wenig charakteristischer, bräunlicher Farbe auf. Mit Alkali tritt Lösung mit gelber Farbe ein. Ich hege die Vermutung, daß das aus der zuerst beschriebenen roten Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Produkt mit dem aus der ihr isomeren Verbindung hergestellten identisch ist. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist jedoch nicht erbracht worden. Auch die Versuche, die durch Kochen der Nitrobenzollösung erhaltene isomere Verbindung mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in Chloroform oder in Eisessiglösung mit Natriumnitrit zu oxydieren, führten zu Reaktionsprodukten, die ebensolche schlechten Eigenschaften besaßen.

Die Versuche, die Verbindung zu methylieren oder benzoylieren, schlugen fehl. Es gelang mir ferner nicht, ein Hydrazon oder Oxim der Verbindung zu erhalten.

3) Versuche in der Reihe des 6,6'-Dimethyl-oxindigos.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$.



Wird der 6,6'-Dimethyl-oxindigo mit Eisessig-Salzsäure im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur 5 Stunden lang erhitzt, so haben sich aus der nunmehr braunrot gewordenen Lösung rotbraune, glänzende Nädelchen mit blauschwarzem Oberflächenglanz abgeschieden. Man saugt scharf ab und wäscht gut mit Eisessig nach. Dieser Körper ist in Eisessig nicht so schwer löslich, wie die entsprechende Verbindung der einfachen Reihe, und läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Auf diese Weise ist er jedoch auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren nie frei von Halogen zu erhalten, das ihm stets zu etwa $1^1/_2$% anhaftet. Vollkommen halogenfrei erhält man die Verbindung, wenn man sie über das Alkalisalz in analoger Weise wie beim 2-Salicyl-4-pyron reinigt. Krystallisiert man nunmehr die dunkelrote Fällung aus Eisessig um, so erhält man dunkelrote, kleine Krystalle, die bei 246° unter Gasentwicklung zersetzt sind, aber bei 235° bereits anfangen zu sintern.

0,0844 g Substanz gaben 0,2278 g CO_2 und 0,0361 g H_2O.

0,1235 g Substanz gaben 0,3302 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$	Gefunden:	
Mgw: 294,11		
C 73,44%	73,61%	72,92%
H 4,80%	4,79%	4,82%

Mit doppeltnormaler Natronlauge erhält man ein ebenfalls in prächtigen roten Krystallen mit goldgrünem Oberflächenglanz krystallisierendes Alkalisalz. In Eisessig ist die Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ ziemlich löslich; aus Xylol fallen rote, bronzeglänzende Flitterchen. In viel Benzol ist sie mit rotgrüner Fluoreszenz löslich. In konzentrierter Schwefelsäure tritt Lösung mit blauroter Farbe ein, auf Zusatz von Wasser fällt der Körper wieder unverändert aus.

Wird die bei dem Eisessig-Salzsäureeinschluß erhaltene Mutterlauge in gleicher Weise wie bei dem 2-Salicyl-4-pyron behandelt, so kann man darin den oxydierten Bestandteil des 6,6'-Dimethyl-oxindigos die 6-Methyloxybenzoylameisensäure durch Schmelzpunkt und Indopheninreaktion nachweisen.

Acetylverbindung. Durch Kochen einer Essigsäureanhydridlösung der Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ mit wasserfreiem Natriumacetat entsteht ihre Acetylverbindung. Beim Eingießen in Wasser scheidet sie sich zuerst ölig aus, wird jedoch bald fest. Nach dem Trocknen erhält man beim Umkrystallisieren aus Benzol schöne, hellgelbe, derbe Krystalle, die sich bei 213° unter Gasentwicklung zersetzen, aber schon bei 206° anfangen zu sintern. Bei längerem Liegen an der Luft bräunen sie sich.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern:

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

und **Herrn Prof. Dr. K. Fries,**

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für ihren mir gern erteilten Rat und das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Schröder, evangelischen Bekenntnisses, Preuße, wurde am 5. Mai 1890 als Sohn des Malermeisters Ludwig Schröder zu Kassel geboren. Zunächst besuchte ich die Vorschule meiner Vaterstadt und trat Ostern 1899 in die Oberrealschule I zu Kassel ein, die ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich bezog nun die Universität Marburg, um Mathematik und Naturwissenschaften, insonderheit Chemie zu studieren. Am 15. Dezember 1910 bestand ich das Verbandsexamen in anorganischer und organischer Chemie und am 14. März 1911 das Turnlehrerexamen. Das Examen rigorosum bestand ich am 7. Mai 1913. Seit dieser Zeit bereite ich mich auf das Oberlehrerexamen vor.